N° d'ordre : 292

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Jacques ROUX**

DOCTEUR EN PHARMACIE
C.E.S DE SEROLOGIE
LICENCIÉ ES SCIENCES

***Etude de la réduction des fluorures et oxyfluorures minéraux par le silicium. Applications à la détermination analytique du fluor.***

*Soutenue* LE *30 Avril 1970* *devant la Commission d'Examen*

| | | |
|---|---|---|
| M. HAGENMULLER | | *Président* |
| MM. ROUQUETTE | | *Examinateurs* |
| ONILLON | | *Examinateurs* |
| PORTIER | | *Examinateurs* |

1970

N° d'ordre : 292

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR


**Jacques [illegible]**

[illegible]


*[illegible]*

*Applications à la détermination analytique du [illegible]*

Soutenue le [illegible] devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| M. [illegible] | | *Président* |
| MM. [illegible] | | |
| [illegible] | | *Examinateurs* |
| [illegible] | | |

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0003

N° d'ordre : 292

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Jacques ROUX**

DOCTEUR EN PHARMACIE
C.E.S DE SEROLOGIE
LICENCIÉ ES SCIENCES

# *Etude de la réduction des fluorures et oxyfluorures minéraux par le silicium. Applications à la détermination analytique du fluor.*

*Soutenue* LE *30 Avril 1970* *devant la Commission d'Examen*

| | | |
|---|---|---|
| M. | HAGENMULLER | *Président* |
| MM. | ROUQUETTE | *Examinateurs* |
| | ONILLON | |
| | PORTIER | |

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

# FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

| | |
|---|---|
| M. KASTLER | Professeur à la Sorbonne |
| M. PISOT | Professeur à la Sorbonne |
| Melle JOSIEN | Professeur à la Sorbonne |
| M. MILLOUX | |
| M. DANGEARD | |
| M. CAU | |
| M. GENEVOIS | |
| M. SCHŒLLER | |
| M. AVEL | |

Professeurs :

| | |
|---|---|
| M. ROUSSET | Physique générale |
| M. ROGER | Mécanique rationnelle |
| M. WEILL | Anatomie comparée et embryogénie |
| M. DUFRESNOY | Mathématiques générales |
| M. LAFON | Physiologie générale |
| M. BOUNHIOL | Biologie animale |
| M. SERVANT | Physique |
| M. CALAS | Chimie organique |

| | |
|---|---|
| M. CARDO | Psychophysiologie |
| M. ROCH | Physique |
| M. BELLON | Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc) |
| M. CLASTRE | Cristallographie physique |
| M. JOUSSOT-DUBIEN | Chimie |
| M. VALADE | Chimie organique |
| M. SURDIN | Automatique |
| M. LABOUESSE | Biochimie |
| Melle LAFFITTE | Physique |
| M. CLIN | Géologie |
| M. DESTRIAU | Chimie |
| M. BOTHOREL | Chimie |
| M. BLONDEL | Mathématiques |
| M. LASCOMBE | Chimie |
| M. RIMPAULT | Physique théorique |
| M. ANDRE | Zoologie et physiologie animale |
| M. SOURISSEAU | Chimie |
| M. LOCHET | Physique |
| M. VINDT | Biologie végétale |
| M. REGNIER | Mathématiques |
| M. PETIT | Physique corspusculaire |
| M. BARAUD | Chimie biologique |
| M. EMBERGER | Géologie |
| M. BOTHOREL | Chimie |
| M. CHARRU | Physique |
| M. SIMONOFF | Chimie physique |
| M. BARETS | Biologie animale |
| M. PINEAU | Chimie |
| M. LEVEQUE | Géologie approfondie |
| M. BOUSSEAU | Physique |
| M. MENNRATH | Physique |
| M. BOUAS-LAURENT | Chimie organique |

| | |
|---|---|
| M. GAY | Cristallographie et minéralogie |
| M. PACAULT | Chimie physique |
| M. DAVID | Physiologie végétale |
| M. BLAIZOT | Physiologie de la nutrition |
| M. COLMEZ | Méthodes mathématiques de la physique |
| M. CAMBAR | Biologie animale |
| M. VIGNEAUX | Géologie |
| M. PANOUSE | Zoologie |
| M. ARZELIES | Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc) |
| M. RIBEREAU-GAYON | Œnologie et chimie agricole |
| M. RISS | Mathématiques |
| M. GUIZONNIER | Physique |
| M. HAGET | Zoologie expérimentale |
| M. SEMIROT | Astronomie |
| M. CHASTEL | Physique nucléaire |
| M. HAGENMULLER | Chimie minérale |
| M. CREAC'H | Biologie animale |
| M. LOUDETTE | Mécanique physique |
| M. PATY | Chimie |
| M. BORDES | Préhistoire |
| M. SECHET | Botanique |
| M. BAGANAS | Mathématiques |
| M. VALENTIN | Radioélectricité |
| M. ENNOUCHI | Géologie |
| M. EYME | Botanique |
| M. RUAMPS | Physique électronique |
| M. FRAINNET | Chimie organique |
| M. HOARAU | Chimie physique |
| M. MARCHAND | Chimie |
| M. LALANDE | Chimie appliquée |
| M. GOTTIS | Géologie dynamique |
| M. LEMANCEAU | Chimie |

| | |
|---|---|
| M. RIBEREAU-GAYON P. | Chimie œnologie. |
| Melle DUTRIEU | Physiologie animale |
| M. MOYES | Géologie |
| M. AUROUZE | Hydrogéologie |
| M. N. | Calcul infinitésimal |
| M. N. | Informatique |

Maître de Conférences honoraire : M. DE PUYMALY

Maîtres de Conférences :

| | |
|---|---|
| Mme PETIT | Physique |
| M. BERNET | Génétique |
| M. FRESNEL | Mathématiques |
| M. LUTZ | Botanique |
| M. MOULINES | Chimie |
| M. POUCHARD | Chimie minérale |
| M. SARDOS | Physique |
| M. DUMERY | Mécanique |
| M. DRESS | Mathématiques |
| M. GARNIER | Biophysique |
| M. MENDES FRANCE | Mathématiques |
| M. LESCA | Mathématiques |
| M. ARTOLA | Mathématiques |
| M. MARTINET | Mathématiques |
| M. BOUARD | Biologie végétale |
| M. MINNAERT | Physique théorique |
| M. ABGRALL | Physique théorique |
| M. BOISSEAU | Biologie générale |
| M. NASLAIN | Chimie minérale |
| M. ONILLON | Chimie minérale |
| M. HOGBE | Mathématiques |

Conseiller Administratif : M. LLORENS

A la mémoire de mon fils Didier

A ma femme et à mes enfants

A notre Président de Thèse

Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage respectueux

A nos Juges :

Monsieur le Pharmacien-Chimiste Général ROUQUETTE

Monsieur ONILLON , Maître de Conférence

Monsieur PORTIER, Maître de recherches au C. N. R. S.

Que nous prions d'agréer l'expression de notre gratitude.

L'essentiel de ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique du Service de Santé de la Marine à LORIENT, avec l'approbation de nos Chefs auxquels nous exprimons notre immense gratitude. Les études radiocristallographiques ont été effectuées au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

Monsieur le Professeur HAGENMULLER a bien voulu présider notre jury, les encouragements et la confiance qu'il nous a prodigués au cours de ce travail nous ont profondément honorés. Qu'il veuille bien trouver ici le modeste témoignage de notre respectueuse admiration, et de notre profonde reconnaissance.

Monsieur le Pharmacien-Chimiste Général ROUQUETTE, Inspecteur technique des Services Pharmaceutiques et chimiques des Armées, nous a fait l'honneur de venir à BORDEAUX juger nos travaux, malgré la lourde charge de ses hautes fonctions. Nous lui exprimons très respectueusement notre gratitude.

Monsieur le Professeur ONILLON, Maître de Conférence, qui nous a conseillés pour la partie thermodynamique de ce travail, a accepté d'être de nos Juges. Nous lui exprimons notre vive reconnaissance.

Monsieur PORTIER, Maître de recherches au C. N. R. S. nous a fait profiter de sa très grande compétence dans le domaine de la chimie du solide, nous stimulant de son optimisme communicatif. Nous lui adressons nos vifs remerciements pour sa sollicitude et l'amitié qu'il nous témoigne.

Notre reconnaissance ira également à Monsieur le Professeur de Pape qui a guidé nos recherches.

Nous remercions aussi l'ensemble des Chercheurs et Techniciens du Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour tous les services qu'ils ont pu nous rendre.

Nos Collaborateurs du Laboratoire de Chimie Analytique du Service de Santé de la Marine à LORIENT ont fait tout leur possible pour faciliter nos travaux. Qu'ils en soient tous remerciés.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION

- Etude critique des méthodes de séparation et d'analyse de l'ion fluor

I - 1 Séparations

I - 1. 1 Méthode de Frésénius

I - 1. 2 Pyrohydrolyse

I - 1. 3 Séparation par extraction

I - 1. 4 Séparation par chromatographie

I - 1. 5 Distillation de l'acide silicifluorhydrique

I - 2 Dosages

I - 2. 1 Méthodes gravimétriques

I - 2. 2 Méthodes volumétriques

I - 2. 2. 1 Volumétrie directe

- Les sels de thorium
- La précipitation d'un sel de zirconium
- Les sels d'aluminium
- Le cerium III
- Les sels de lanthane
- Les sels de plomb
- Les sels radioactifs
- Expérimentation personnelle

- thorium - alizarine S
- thorium - bleu de méthylthymol-complexone

I - 2. 2. 2 Volumétrie indirecte

- Le chlorofluorure de plomb
- Le bromofluorure de plomb
- Volumétrie indirecte avec les ions calcium
- Précipitation du fluorure de cérium

I - 2. 3 Méthodes colorimétriques

- Décoloration du complexe formé avec le thorium
- Décoloration des complexes du zirconium
- Colorimétrie par les sels d'aluminium
- Le chloranilate de lanthane
- Les ions ferriques
- Décoloration des complexes du titane IV
- Les sels de berrylium
- Expérimentation personnelle
    - Colorimétrie par le complexe ferrisulfosalicylique
    - Colorimétrie au zirconium eriochromecyanine

I - 2. 4 Méthodes gazométriques

I - 2. 5 Méthode potentiométrique

I - 2. 5. 1 Potentiel de jonction et potentiel de membrane

I - 2. 5. 2 Sélectivité des électrodes

- Les électrodes de verre

- Les électrodes à membranes hétérogènes

I - 2. 5. 3 L'électrode à fluor

I - 2. 5. 4 Dosage spécifique du fluor

I - 3 Conclusions

- Réduction des fluorures par divers éléments

II - 1 Aspect thermodynamique - Choix de l'élément réducteur

II - 1. 1 Variation d'enthalpie libre

II - I. 2 Pression de fluorure de bore, de carbone et de silicium à l'équilibre

II - 1. 3 Conclusions - Choix de l'élément réducteur

II - 2 Etude expérimentale de la réduction de quelques fluorures et oxyfluorures par le bore et le silicium

II - 2. 1 Etudes antérieures

II - 2. 2 Dispositifs expérimentaux

II - 2. 3 Résultats

II - 2. 4 Conclusions

II - Applications de la réduction silicique

III - I Application au dosage du fluor

III - 1. 1 Dosage pondéral

III - I. 2 Résultats

III - I. 3 Limites et avantages de la méthode

III - 2 Mise au point d'un appareillage automatique

III - 2. 1 Appareillage

III - 2. 2 Résultats

III - 3 Application à un dosage industriel - Dosage du fluor dans phosphates du Maroc

III - 4 Application à quelques problèmes de la chimie du solide

III - 4. 1 Réduction partielle de quelques fluorures par le silicium

III - 4. 1. 1 Préparation de $EuF_2$ par réduction de $EuF_3$ par le silicium

III - 4. 1. 2 Préparation du grenat fluoré $Na_3Li_3Ti_2F_{I2}$

III - 4. 2 L'oxyfluorure $BiO_{0,65}F_{I,70}$

III - 4. 2. 1 Travaux antérieurs

III - 4. 2. 2 Préparation et analyse

Conclusions

# I N T R O D U C T I O N

# INTRODUCTION

Le fluor compte parmi les éléments les plus répandus de l'écorce terrestre. On le rencontre dans de nombreux minéraux, dont les plus courants sont la cryolithe et la fluorine.

Malgré cette relative abondance, l'utilisation industrielle intensive du fluor ne date que d'une époque assez récente. L'une des raisons de cet emploi tardif réside dans la difficulté de sa préparation. Bien que sa présence ait été soupçonnée dans les sels depuis longtemps, ce n'est qu'en 1886 que MOISSAN réussit à l'isoler. La difficulté d'isoler le fluor provenait de son exceptionnelle réactivité, due d'une part à la faible entropie de formation de la molécule $F_2$, d'autre part à l'électronégativité élevée de l'élément qui confère à l'ion $F^-$ une extrême stabilité. Ces propriétés entraînaient non seulement des problèmes de séparation, mais également de grandes difficultés dans la manipulation du fluor qui réagit avec la plupart des corps simples.

L'essor de la chimie du fluor date de la seconde guerre mondiale. Le principal moteur de ce développement a sans doute été son emploi dans la séparation isotopique de l'uranium. Depuis lors, le fluor et ses composés ont connu des utilisations dans les domaines les plus divers.

L'extension de l'emploi du fluor a entraîné un développement parallèle des recherches tant physiques que chimiques sur les dérivés fluorés. Les travaux relatifs au dosage de l'élément sont particulièrement nombreux en raison des difficultés analytiques qu'il entraîne. Ces difficultés proviennent essentiellement du pouvoir complexant de l'halogène, qui exige qu'on le sépare préalablement des cations auxquels il est lié.

La réduction des fluorures métalliques par des éléments donnant naissance à un fluorure gazeux était susceptible d'apporter une solution nouvelle à ce problème.

Si en effet, un fluorure $MF_n$ dans lequel M possède le degré d'oxydation + n réagit avec un élément M' en donnant un fluorure volatil $M'F_{n'}$, c'est que la réaction :

$$\underset{(S)}{MF_n} + \underset{(S)}{M'} \longrightarrow \underset{(S)}{MF_{n-n'}} + \underset{(G)}{M'F_{n'}} \nearrow$$

entraîne la réduction partielle ou totale du fluorure ($n' \leq n$). Il apparaît immédiatement qu'une telle réaction pourrait être utilisée pour la séparation du fluor et du métal, à condition d'être totale.

Dans la première partie de ce travail, nous avons recherché les méthodes de séparation puis de dosage du fluor, et nous en avons effectué une étude critique.

Dans une seconde partie, nous avons proposé une nouvelle méthode de séparation par réduction des fluorures métalliques par divers éléments réducteurs. Ce travail nous a permis finalement de porter notre choix sur le silicium qui s'est avéré le réducteur le plus commode.

Nous avons alors appliqué cette méthode à la détermination analytique du fluor. La technique que nous avons mise au point a permis d'étudier quelques problèmes de chimie du solide.

# _P R E M I E R   C H A P I T R E_

## ETUDE CRITIQUE DES METHODES DE SEPARATION ET D'ANALYSE DE L'ION FLUOR

# PREMIER CHAPITRE

## I - Etude critique des méthodes de séparation et d'analyse de l'ion fluor

Le fluor a de tous temps été considéré comme l'un des éléments les plus difficiles à doser. La détermination analytique, qui est relativement laborieuse, nécessite presque toujours la séparation préalable du fluor et de l'élément métallique auquel il est lié, les fluorures donnant en solution des complexes très stables (9). C'est cette séparation qui retiendra tout d'abord notre attention, notre travail visant essentiellement à en proposer une solution nouvelle et originale.

### I - 1 Méthode de séparation antérieures

#### I - 1. 1 Méthode de Frésénius

Le procédé le plus ancien a été décrit par Frésénius ; il consiste à chauffer le fluorure soumis à l'analyse en présence d'acide sulfurique concentré et de silice (1). Le composé perd son fluor sous forme de fluorure de silicium.

Dans le cas du fluorure de calcium par exemple, la réaction s'écrit :

$$2\ CaF_2 + SiO_2 + 4\ H^+ \longrightarrow SiF_4 \nearrow + 2\ Ca^{++} + 2\ H_2O$$

Il semble que cette méthode soit peu sûre et ne permette pas une libération quantitative du fluor (2). Nous avons essayé de la reprendre en opérant dans des conditions standard, en utilisant toujours le même appareillage, la durée du chauffage étant systématiquement fixée à trois heures et la température à $I40 \pm I$°C. Le tetrafluorure de silicium était recueilli dans une solution de soude N.

Malgré ces précautions, nous n'avons pas pu obtenir des résultats reproductibles.

### I - 1. 2 Pyrohydrolyse

On opère dans un tube de platine, de nickel, ou de quartz dans lequel on a plaçé le produit à étudier. Il est attaqué par la vapeur surchauffée à une température supérieure à 400°C.

Le fluorure d'hydrogène HF qui se dégage est recueilli dans l'eau. L'opération peut être schématisée par la réaction :

$$MF_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HF + MO$$

Pour extraire quantitativement le fluor dans le cas des fluorures alcalins ou alcalino-terreux, des fluosilicates, des fluoborates, il est nécessaire d'ajouter un "accélérateur" qui pourra être un oxyde d'uranium, de tungstène, de titane (3) ou de vanadium (I07).

Le rôle de cet oxyde s'explique par la formation intermédiaire d'oxyfluorures volatils qui s'hydrolysent alors en phase vapeur. Pour le dosage du fluorure d'aluminium par exemple, la réaction pourra s'écrire (en prenant $TiO_2$ comme "accélérateur") :

$$2\ AlF_3 + 3\ TiO_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ TiOF_2$$

$$TiOF_2 + H_2O \longrightarrow 3\ TiO_2 + 2\ HF$$

Cette méthode donne des résultats satisfaisants, mais elle présente l'inconvénient d'exiger un appareillage assez complexe et surtout de demander des manipulations longues et minutieuses. Elle ne semble pas susceptible d'une utilisation à grande fréquence, comme l'exigent généralement les laboratoires spécialisés dans les problèmes du fluor.

### I - 1. 3 Séparation par extraction

Une extraction par le tetrachlorure de carbone, sous forme de fluorure de tetraphénylstibonium (I42) a été décrite par MOFFETT, mais cette technique, particulièrement délicate, ne semble pas avoir mené à beaucoup d'application.

### I - 1. 4 Séparation par chromatographie (I42)

Certains auteurs ont utilisé la chromatographie sur colonne de résines échangeuses d'ions.

Cette méthode permet de séparer les ions fluorure des ions complexants par deux élutions successives. En milieu alcalin, l'ion $F^-$ est séparé des ions phosphate et sulfate par élution avec la soude. Dans un deuxième stade, en opérant en présence d'EDTA, les ions $F^-$ sont élués par le chlorure d'ammonium, alors que les métaux complexés par l'EDTA restent fixés sur les résines. Ce procédé, qui paraît intéressant, n'est hélas pas applicable à tous les cations et ne peut donc pas conduire à une méthode générale.

### I - I. 5 Distillation de l'acide silicifluorhydrique

Cette méthode, mise au point par WILLARD et WINTER (2), est certainement la plus utilisée. Elle n'est pas cependant sans offrir de sérieuses difficultés (2) (3) (7). La substance étudiée est portée à température convenable en milieu acide en présence de silice. L'azéotrope acide fluosilicique-eau est entraînée par la vapeur d'eau; on le recueille dans une solution titrée de soude diluée.

L'acide utilisé est fonction du fluorure étudié : on peut opérer en milieu perchlorique, sulfurique ou phosphorique (2) (3). Avec l'acide perchlorique la température est fixée à I35°C. L'acide sulfurique permet de monter jusqu'à I65°C ce qui peut être utile lorsque le composé fluoré est difficile à attaquer.

En présence d'ions qui complexent $F^-$, comme $Be^{++}$, $Al^{+++}$, $Fe^{+++}$, $Zr^{++++}$, $Sn^{++++}$, et de nombreux ions de transition, la formation d'acide fluosilicique n'est pas totale. On est obligé d'opérer à température plus élevée, donc d'utiliser l'acide phosphorique pourtant moins agressif.

Les travaux relatifs à cette méthode laissent apparaître quelques contradictions. Certains auteurs signalent que les appareils en pyrex conduisent à des résultats déficitaires (2) en raison de la présence de borate dans le verre, d'autres indiquent que la nature du verre n'a pas d'importance (8). La mise en oeuvre des manipulations est assez longue, le choix de l'acide délicat, enfin la température d'attaque doit être fixée à ± 5°C près.

C'est dire qu'aucune des méthodes de séparation utilisées jusqu'ici ne donne pleinement, simultanément satisfaction sur le plan de la rapidité, de l'efficacité et de la précision.

## I - 2 Dosages

Le choix d'une méthode de dosage appropriée est évidemment indispensable pour une détermination analytique précise du fluor au sein de ses composés.

Nous étudierons successivement, les méthodes gravimétriques, volumétriques et photométriques. Nous insisterons finalement sur les méthodes électrochimiques récentes, qui sont vraisemblablement des techniques d'avenir. Nous ferons état, à cette occasion, de notre propre expérience.

### I - 2. I <u>Méthodes gravimétriques</u> (I0)

Ce sont certainement les moins utilisées, en raison du temps assez long qu'elles requièrent, de la quantité relativement importante d'ions fluor nécessaires (de l'ordre de 20 mg au moins) et de leur manque de sensibilité. Nous n'avons pas utilisé personnellement ces méthodes, leur durée d'exécution étant incompatible avec la rapidité du dosage que nous recherchions. Nous citerons néanmoins les plus courantes d'entre elles.

La formation d'un précipité de fluorure de calcium a été proposée comme méthode de dosage par BERZELIUS (II) dès I886 ; elle a fait par la suite l'objet de nombreuses études. Le point délicat est la relative solubilité de $CaF_2$ et la difficulté d'obtenir un précipité aisément filtrable. On y parvient soit par l'emploi d'un gros excès de chlorure de calcium, soit par addition de gélatine.

L'utilisation d'un précipité de chlorofluorure de plomb PbFCl a également fait l'objet d'un certain nombre de publications (2). Le précipité obtenu est stable jusqu'à 538°C (I2) ; on peut donc procéder au séchage à température relativement élevée. En revanche, les conditions de précipitation influencent la composition du précipité qui peut contenir d'autres phases solides (I3).

Une variante de cette méthode consiste à précipiter le bromofluorure de plomb PbFBr (I4).

La précipitation du fluorure de lanthane $LaF_3$ conduit également à un dosage gravimétrique (I2). Il est difficile cependant de séparer le précipité de la phase solution (I5). D'autre part, au cours du séchage on assiste déjà à basse température à l'hydrolyse partielle du précipité formé (I6). Pour palier cet inconvénient, on a décrit une méthode indirecte qui consiste à utiliser un excès de nitrate de lanthane, qu'on précipite ensuite par le cupferon (I7).

Le fluorure de lithium peut être utilisé, mais, en milieu alcoolique, le dosage semble peu reproductible (I9).

Le fluorure de thorium $ThF_4$ permet également de réaliser un dosage (20). Malheureusement le précipité n'est pas stable à la chaleur, il s'hydrolyse partiellement en hydroxyde lors du séchage (I2).

L'emploi en gravimétrie du fluorure de triphénylétain $Sn(C_6H_5)3F$ (2I) (22) (23) (24) est intéressant en raison de sa masse élevée (le facteur de précipitation est 0,05I52). De plus le précipité stable jusqu'à I58°C (I2) peut être séché à l'étuve. Malheureusement la mise en oeuvre de cette méthode est délicate, si on désire obtenir une précipitation quantitative.

Une méthode gravimétrique basée sur la précipitation du fluorure de bismuth a été proposée(I2). Nous montrerons au dernier chapitre de ce travail qu'elle est sujette à caution.

Aucune méthode gravimétrique n'est donc suffisamment sensible pour doser avec précision de petites quantités de fluor. Elles présentent toutes l'inconvénient également d'être lentes, leur mise en oeuvre est souvent délicate.

### I - 2. 2 Méthodes volumétriques

Elles sont réputées peu précises (2) (3) ; nous verrons cependant que, moyennant quelques précautions, elles peuvent être avantageusement utilisées.

Ce travail nous a amenés à nous y intéresser en raison de leur relative rapidité qui permettait d'effectuer les dosages en série auxquels nous étions astreints. Notre expérience porte surtout sur l'une d'entre elles qui utilise l'insolubilité du fluorure $ThF_4$.

Pour mieux comprendre cette méthode que nous exposons en détail, nous la placerons parmi les diverses techniques envisagées jusqu'à ce jour.

Pour rendre plus clair notre exposé, nous le diviserons en deux, traitant tour à tour des méthodes volumétriques directes dont la nôtre et des méthodes indirectes.

#### I - 2. 2. 1 Volumétrie directe

- L'emploi des sels de thorium s'est avéré très fécond.

De nombreuses techniques les utilisent, seul varie l'indicateur de fin de réaction. WILLARD et HORTON (25) choisissent par exemple le sulfonate de purpurine. D'autres auteurs préfèrent employer le chromazurol S (26) (27) (28) (29), ou le violet de pyrocatéchine (30) ou l'ériochrome-cyanine R (25). S. Fleury (3I) a consacré un travail très important aux résultats obtenus avec le SPADNS ; cette étude très complète cite 55 références bibliographiques. Les sels de thorium sont également employés avec la dicyanoquinizarine (25), l'acide sulfanilique (32), la gallocyanine (33), le morin (25). De nombreux auteurs utilisent l'alizarine S (2) (3) qu'ils mélangent avec la quinalizarine en présence d'ions zirconium trivalent (34). D'autres préfèrent ajouter à l'alizarine S le bleu de méthylène (35) "le bleu d'eau" (36) ou "le bleu de Chine" (37).

Nous avons personnellement longtemps utilisé au cours de ce travail l'alizarine sulfonate de sodium dilué à I %. Les résultats obtenus étaient excellents, mais nécessitaient des précautions particulières.

Nous avons eu recours par la suite à un nouveau réactif, le bleu de méthylthymol complexone (38), qui conduit à un virage beaucoup plus net avec les sels de thorium. Nous donnons le détail opératoire de ce procédé un peu plus loin.

Pour clore ce chapitre consacré aux sels de thorium, nous signalerons qu'ils ont conduit à des dosages employant des méthodes du type conductimétrique (39) ou ampérométrique (40) (4I) (42) (24).

- <u>La précipitation des sels de zirconium</u> a également été décrite. On utilise comme indicateurs ceux-là même que nous avons signalés pour les sels de thorium. C'est ainsi que le zirconium a été utilisé avec l'alizarine S (44), avec la purpurine (45), le morin (46), l'ériochrome-cyanine R (47).

- <u>Les sels d'aluminium</u> en milieu acide, le chlorure principalement, mais aussi le nitrate (50) et le sulfate (49) ont été employés. L'indicateur est l'arsénazo (50), le morin (5I), l'ériochrome-cyanine R (52) (53) ou le noir ériochrome T (54). Les sels d'aluminium ont conduit à quelques publications utilisant la potentiométrie (49), l'ampérométrie (55) et la conductimétrie (56).

- <u>Le cérium III (24)</u> peut également servir au dosage volumétrique des fluorures. Le virage est observé en présence de murexide (57) à laquelle on peut ajouter pour plus de précision du vert de naphtol (58). On emploie également l'amphomagenta (7I) ou le rouge de méthyle (7I). On a également décrit une technique de dosage potentiométrique (24).

- Les sels de lanthane ont fait l'objet de quelques travaux (60).

- Les sels de plomb ont été employés en potentiométrie (6I) et en ampérométrie (62).

- Une méthode volumétrique utilisant un sel radioactif terminera cette longue liste des techniques volumétriques directes. Elle utilise un sel de samarium dopé à l'europium marqué (63). La fin du titrage se manifeste par l'apparition d'une radioactivité dans la solution surnageante après précipitation de $SmF_3$.

- Méthodes volumétriques utilisées au cours de ce travail.

Avant d'énumérer les principales méthodes volumétriques indirectes, nous allons décrire le dosage par les ions thorium que nous avons personnellement utilisés, d'abord en présence d'alizarine-sulfonate de sodium, ensuite avec le bleu de méthylthymol complexone.

Dosage par les sels de thorium en présence d'alizarine S.

Principe : L'addition d'ions thorium à une solution de fluorure donne naissance à un précipité de fluorure de thorium. La fin de la réaction peut être mise en évidence au moyen de l'alizarine S qui donne une coloration rouge avec les ions $Th^{4+}$ en excès en formant une laque qui se fixe sur le précipité de fluorure de thorium.

La solution de nitrate de thorium utilisée est étalonnée à l'aide d'une solution titrée de fluorure de sodium.

Réactifs utilisés

Pour l'étude de cette méthode, nous avons employé les réactifs suivants :

- Solution de fluorure de sodium contenant 1 mg de fluor par ml
- Mélange tampon à pH 2,9 - 3,1
- Alizarine sulfonate de sodium à 1 % dans l'eau
- Nitrate de thorium à $20g/_1$

Méthode de dosage et résultats

Des doses croissantes de fluorures sont mises dans une solution de soude N. On neutralise par l'acide nitrique $N/_2$ en présence de phtaléine de phénol. On ajoute de l'eau pour diluer jusqu'à 250 ml, puis 10 gouttes de solution d'alizarine. On verse une certaine quantité d'acide chlorhydrique jusqu'à disparition de la teinte rose de l'alizarine. On ajoute le tampon et titre par le nitrate de thorium jusqu'à apparition de la teinte rose.

Les détails opératoires sont schématisés dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| NaoH ≠ N en ml | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| NaF à 2,21g/1 (1 ml = 1 mgF) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Eau q.s.p 250 ml | I90 | I80 | I70 | I60 | I50 |
| Alizarine S (en gouttes) | IO | IO | IO | IO | IO |
| Th $(NO_3)_4$ ajouté jusqu'au virage (en ml) | 3,96 | 7,90 | II,86 | I5,78 | I9,76 |

Critique de la méthode

La figure 1 montre que, pour les concentrations supérieures à 25 mg/1, la quantité de fluor présente est une fonction linéaire du volume de nitrate ajouté.

Le virage, avec une certaine habitude, peut être apprécié à une goutte près, donc dans nos conditions opératoires à 0,1 mg de fluor près. En fait cette précision n'est obtenue que par un opérateur très exerçé, car le virage est très difficile à saisir, et nécessite une grande attention.

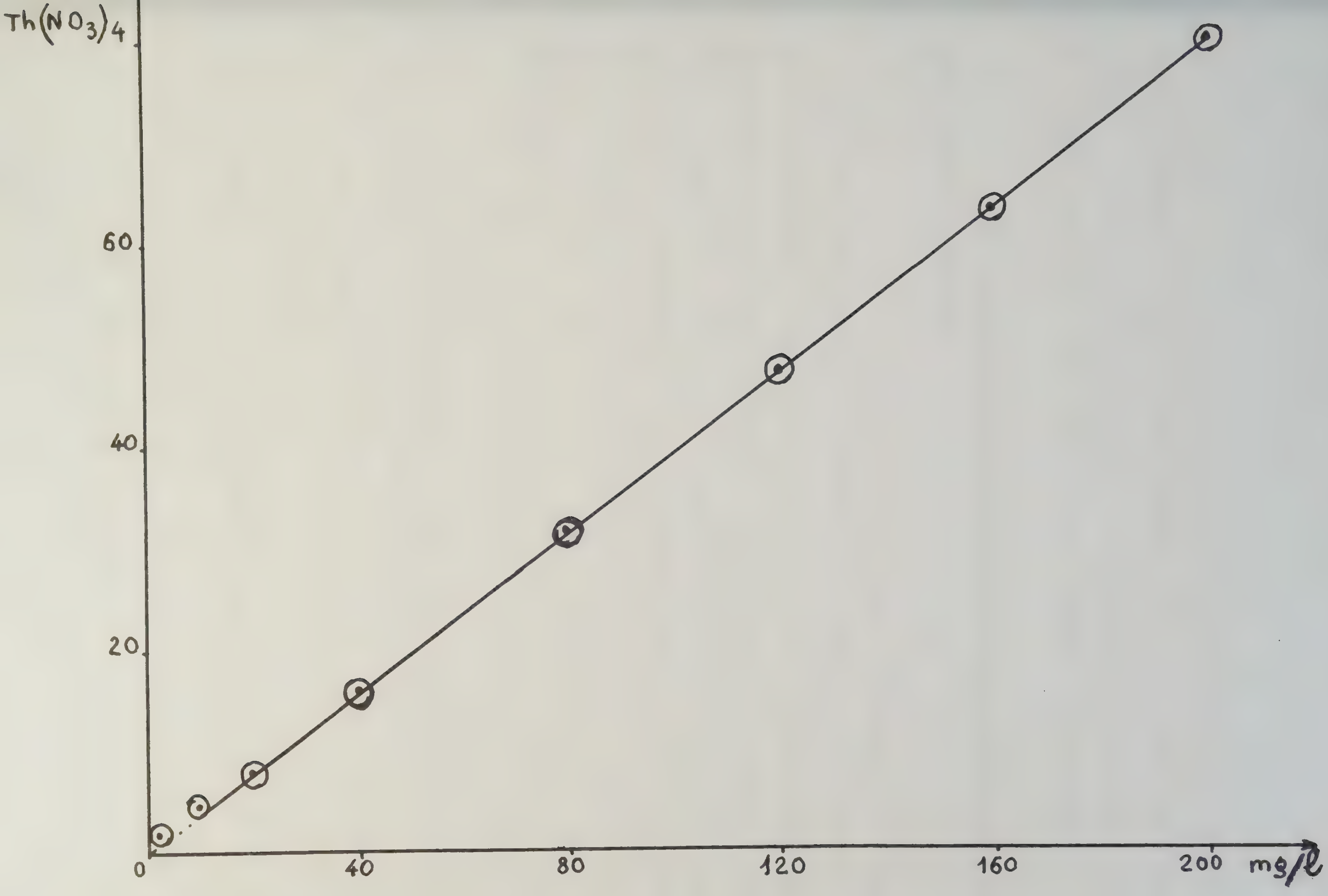



Fig. 1.

Cette méthode, qui nous a donné de bons résultats, présentait donc l'inconvénient de ne pas s'appliquer aux faibles teneurs en fluor en raison des difficultés d'appréciation du virage. Nous avons donc été conduits à changer d'indicateur.

Dosage par les sels de thorium en présence de bleu de méthylthymol complexone

Le bleu de méthylthymol complexone constitue un indicateur beaucoup plus sensible, le virage est ici beaucoup plus net, la coloration passant du jaune au bleu. Il est indispensable cependant d'opérer à un pH égal à 3 : on l'ajuste au pH-mètre après avoir tamponné le milieu. La vitesse de formation de la laque est plus grande également que pour la méthode précédente, cette formation est plus nette en milieu alcoolique.

Réactifs

- Alcool éthylique pur ou absolu
- Mélange à 1 % de bleu de méthylthymol complexone dans du chlorure de sodium (mélange sec pulvérulent)
- Solution étalon de fluor à 1 mg de $F/_1$
- tampon pH $\# 3$
- Solution de nitrate de thorium à $20g/_1$

Mode opératoire

On opère avec des quantités de fluor de 1 à 10 mg. On ajoute une quantité connue d'alcool éthylique (100 ml), on ajuste alors le pH au pH-mètre à une valeur de 3 avec HCl, puis on ajoute IO à 20 ml de tampon. On titre par le nitrate de thorium après addition de méthylthymol complexone en quantités toujours égales.

Les détails opératoires sont schématisés au tableau suivant :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcool | IOO | IOO | IOO | IOO | IOO | IOO | IOO |
| NaF à 2,21g/l 1ml = 1 mg | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | IO | I2 |
| Eau | 99 | 98 | 96 | 94 | 92 | 90 | 88 |
| Tampon | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Ajuster le pH au pH mètre (pH = 3) | | | | | | | |
| Ajouter environ 0,5 g de réactif en poudre | | | | | | | |
| $Th(NO_3)_4$ ajouté, jusqu'au virage (en ml) | 0,28 | 0,56 | I,I2 | I,68 | 2,24 | 2,8 | 3,36 |

La figure 2 représente la courbe de titration.

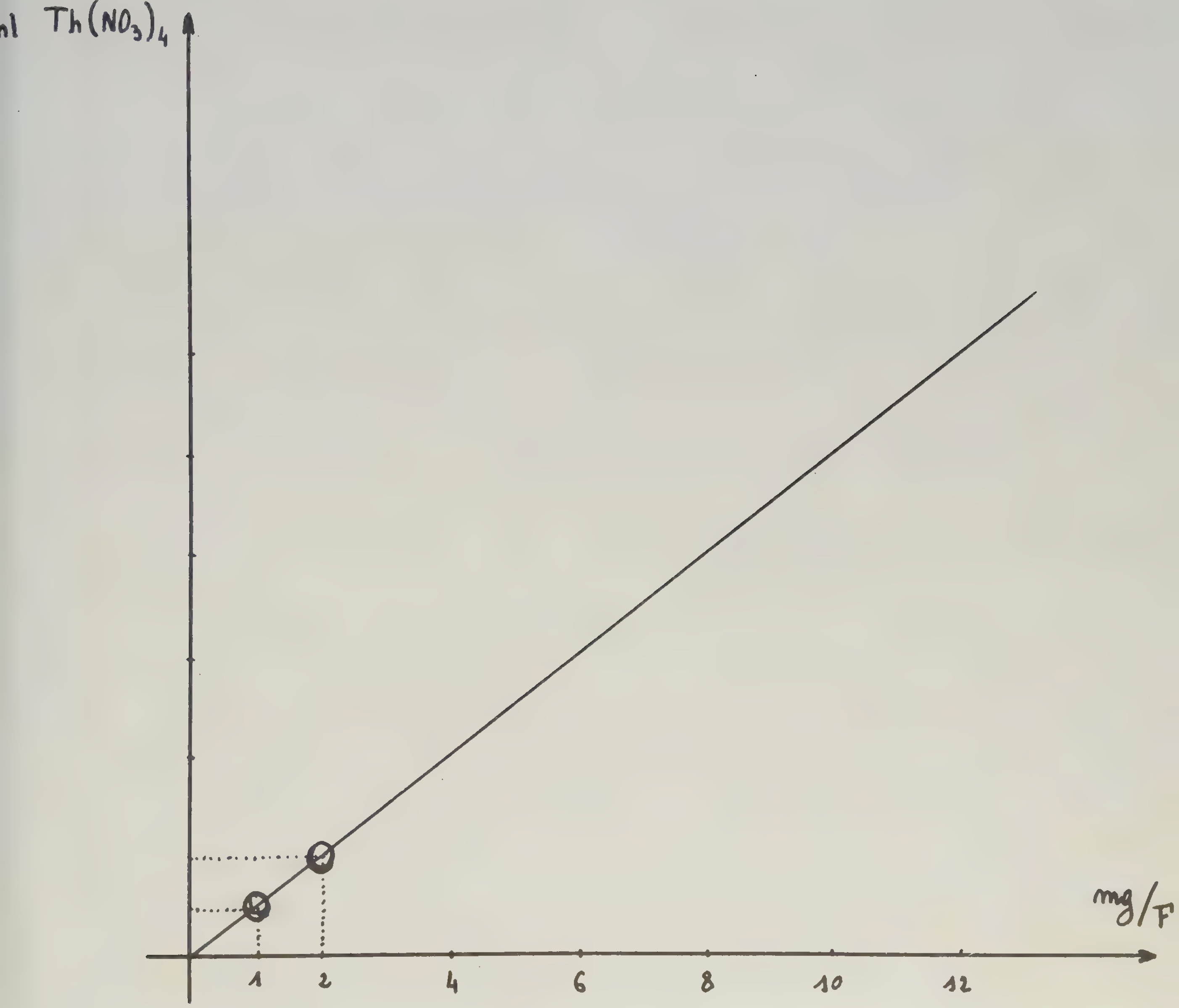



Fig. 2.

Critique de la méthode

Le virage est beaucoup plus net qu'avec l'alizarine S. La méthode est plus sensible : on peut doser dans quantité de l'ordre de 1 mg de F dans la prise d'essai. On peut améliorer encore la précision en effectuant les dosages par comparaison avec un étalon qui fournira le terme approximatif du virage.

C'est cette méthode que nous avons utilisée dans la majeure partie de ce travail. L'indicateur employé, extrêmement sensible, permet un gain de temps considérable, il assure une reproductibilité excellente, quel que soit le mode d'éclairage de laboratoire, détail qui avait une importance primordiale lors de l'utilisation de l'alizarine ou du SPADNS.

I - 2. 2. 2 Volumétrie indirecte

- Le précipité de chlorofluorure de plomb PbFCl

que nous avons cité à propos des dosages gravimétriques, redissout dans l'acide nitrique dilué, conduit à un dosage volumétrique indirect, par dosage de l'ion chlore suivant la technique de CHARPENTIER-VOLHARD. Cette méthode assez ancienne (64) a été remplaçée par la suite par un dosage direct des ions chlore par le nitrate d'argent en présence de fluorescéine (65) ou de bleu de diphénylamine (66) par la méthode de FAJANS. Des techniques chelatométriques ont également été décrites après dissolution du précipité.

L'excès d'ions plomb peut être dosé également après précipitation par l'EDTA en présence d'orange de xylénol (67) (68).

- <u>La méthode de précipitation du bromofluorure de plomb</u> est analogue à celle du chlorofluorure (69).

- <u>Une méthode volumétrique avec les ions calcium</u> a également été décrite. Elle consiste à précipiter l'excès d'ions calcium par un oxalate alcalin, dont on dose l'excès par le permanganate de potassium (70).

- <u>Finalement la précipitation du fluorure de cérium</u> $CeF_3$ a été utilisée de manière indirecte : elle est suivie du dosage des ions $Ce^{3+}$ en excès par le permanganate de potassium (71) ou par l'EDTA (72) en présence de divers indicateurs comme la murexide ou le rouge d'arsenazo-crésol.

Ces techniques de dosage par volumétrie indirecte trop longues à mettre en oeuvre, ne nous apportaient pas la rapidité que nous recherchions ; nous ne les avons donc pas utilisées.

### I - 2. 3 <u>Méthodes colorimétriques</u>

Toutes les méthodes colorimétriques sont des méthodes indirectes, les fluorures ne donnant aucune réaction colorée exploitable photométriquement (2) (3) (73).

On forme un complexe coloré par action d'un réactif approprié sur un cation également complexable par le fluor. Par addition d'ions fluorhydriques à la solution, le composé coloré se dissout partiellement et la couleur s'atténue. La diminution de densité optique de la solution permet de déterminer la quantité d'ions fluorure mise en jeu.

Une seule exception à cette règle existe à notre connaissance, il s'agit de la formation de bleu de molybdène par action des ions $F^-$. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de fluorure présent (74) (75). Mais il existe de nombreux ions concurrentiels, en particulier les ions borate (75).

Comme pour les méthodes volumétriques, nous commencerons par une étude bibliographique, puis nous exposerons les techniques que nous avons personnellement mises au point.

- La décoloration du complexe formé entre le thorium et divers complexants est classique. On emploie le thorin (76), le SPADNS (3I), le morin (77), l'amarante (78), le néothorin (79) et surtout le chromazurol S (80), l'alizarine simple (8I) et l'alizarine S (48).

- La décoloration des complexes du zirconium avec le néothorin (79), la purpurine S (82), la quinalizarine (83), le SPADNS (84), le violet de pyrocatéchine (85), la phénylfluorone (86), le diméthylamino-azophényl-arsénate (87), l'ériochrome-cyanine R (88) et surtout l'alizarine S qui a fait l'objet de nombreux travaux (55) (89) (90).

- La décoloration des composés de l'aluminium avec l'aurine tricarboxylate (55), le chromazurol S (9I), l'alizarine S (92), l'hématoxyline (93) et l'ériochrome-cyanine R (55) permet de bonnes mesures colorimétriques ou photocolorimétriques.

- Le chloranilate de lanthane est à la base (60) d'un dosage photométrique, mais également d'un dosage néphélométrique (94).

- Les ions ferriques ont conduit à un grand nombre de méthodes de dosage. On peut employer la décoloration des ions ferriques eux-mêmes par formation du complexe hexafluoroferrique moins coloré (95), ou celle de ses complexes avec l'antipyrine (97), la méthémoglobine (98), le ferron (99), l'oxine (96), l'acide ascorbique (I00), la phénylfluorone (I0I), l'acétylacétone (55) (96), la résacétophénone (I02), les thiocyanates (96) (55) et finalement l'acide salicylique (73) (96), méthode que nous avons personnellement étudiée, comme nous le verrons plus loin.

- <u>La décoloration des principaux complexes du titane IV</u> a également été utilisée. Citons par exemple celle du composé orangé formé par l'eau (IO3). On a employé également l'acide chromotropique (IO3).

- <u>Les sels de berrylium</u> ont été employés avec la quinalizarine (IO4) et le chromazurol S (IO5).

Nous signalerons enfin qu'ont été mis au point des dispositifs de dosage spectrophotométrique en continu (IO6) (IO7).

- <u>Méthodes utilisées au cours de ce travail</u>

Nous avons employé deux méthodes : l'une utilisant le complexe ferrisulfosalicylique, l'autre la laque zirconium ériochromcyanine. Nous espérions en mettant au point ces méthodes, obtenir une précision supérieure à celle que nous donnait la méthode de détermination volumétrique après précipitation de $ThF_4$ et également, réaliser un gain de temps.

## Colorimétrie par le complexe ferrisulfosalicylique

Nous avons choisi de nous intéresser à ce procédé parce qu'il pouvait être appliqué à un grand nombre d'ions et donc nous conduire à une méthode très générale.

Le complexe est violet (73). Par addition d'ions $F^-$ on assiste à un affaiblissement de la couleur par formation du complexe concurrentiel ferrifluorhydrique.

Réactifs utilisés

Le complexe ferrisulfosalicylique ayant une certaine tendance au vieillissement ne doit pas être conservé plus d'une dizaine de jours. Il est important qu'il soit toujours de même concentration puisqu'il sert à réaliser une courbe d'étalonnage, d'où dépend le résultat du dosage. Les réactifs utilisés sont :

- Fluorure de sodium à 2,2Ig/l
- Acide borique à I,7g/l
- Nitrate ferrique à 3g/l dans l'acide perchlorique 0,034 N
- Tampon monochloracétique à pH 2,85 - 2,90
- Acide sulfosalicylique à 9,5g/l
- Complexe ferrisulfosalicylique ainsi constitué :

| | |
|---|---|
| Solution de nitrate ferrique | I00 ml |
| Acide sulfosalicylique | 40 ml |
| Soude normale | 6,85 ml |
| Tampon monochloracétique | 56,85 ml |

Avant de l'utiliser, il convient de contrôler la densité optique du réactif chaque jour.

Remarque :

La formation du complexe ferrisulfosalicylique ne suit pas la loi de Beer-Lambert. Il sera donc indispensable d'établir une courbe d'étalonnage à l'aide d'une solution de fluorure de sodium.

Courbe d'absorption du réactif :

Cette étude a été réalisée en présence des ions fluorure et borate ou silicate, c'est-à-dire dans les conditions dans lesquelles nous utiliserons la méthode au cours de ce travail :

L'étude du spectre d'absorption au spectrophotomètre JEAN et CONSTANT montrait que le maximum d'absorption se trouvait à une longueur d'onde de 4750 Å ; c'est à cette longueur d'onde que nous avons réalisé la courbe d'étalonnage.

Courbe d'étalonnage :

Elle a été effectuée en utilisant le spectrophotomètre JEAN et CONSTANT. Les résultats sont groupés au tableau ci-dessous et représentés par la courbe de la figure 3.

| Solution de $F^-$ | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 | 2,25 | 2,5 | 2,75 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tampon | 29,5 | 29,25 | 29 | 28,75 | 28,5 | 28,25 | 28 | 27,75 | 27,5 | 27,25 |
| Complexe ferrisulfosalicylique | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Densité optique en présence d'ions borates | 100 | 90 | 80 | 72,5 | 64,5 | 58,3 | 53,5 | 49,7 | 46,7 | |
| Densité optique en présence d'ions silicates | 91,5 | | 74 | | 60 | | 49,5 | | 43,5 | |

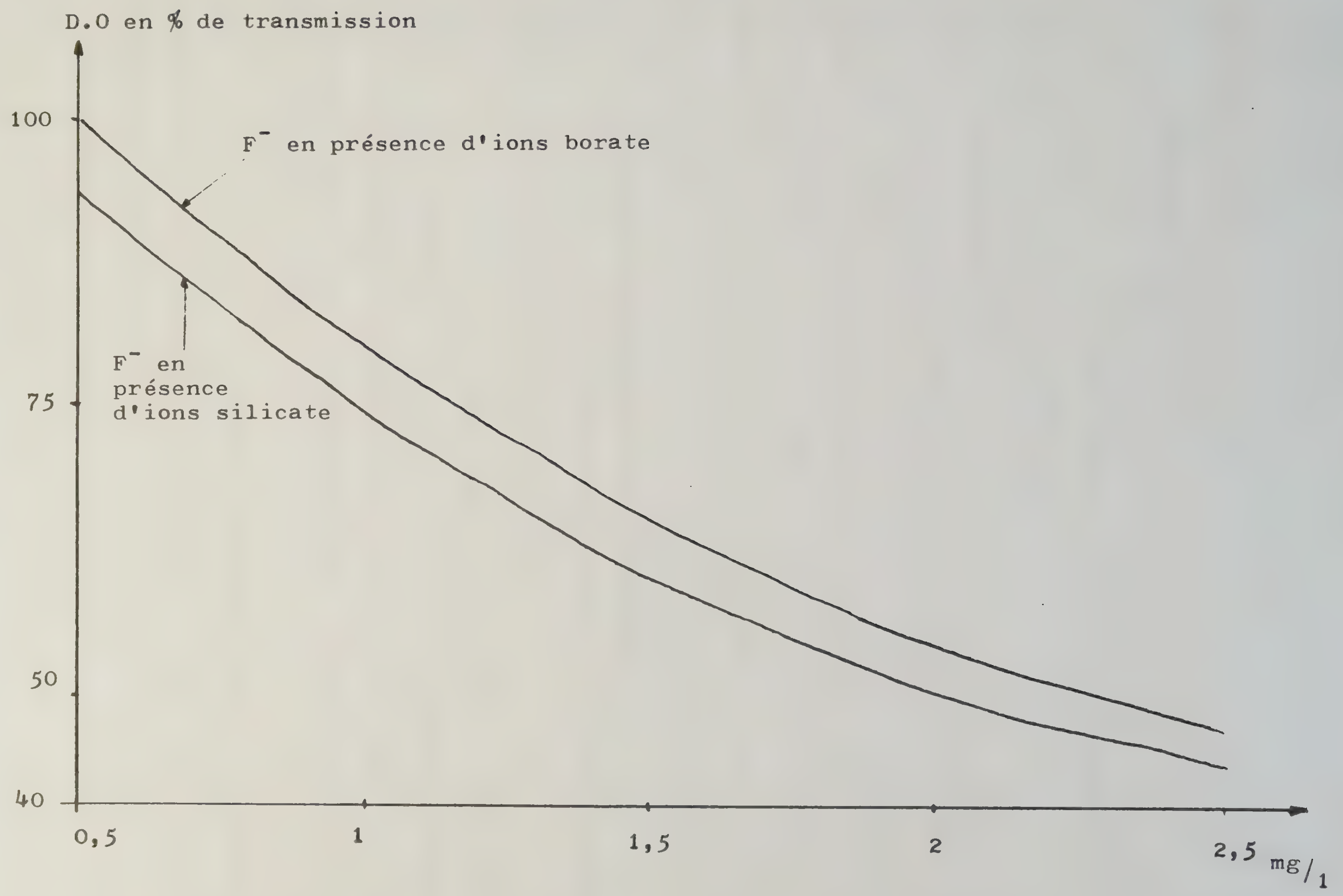

D.O en % de transmission
100
75
50
40
F⁻ en présence d'ions borate
F⁻ en présence d'ions silicate
0,5
1
1,5
2
2,5 mg/1

Fig. 3

Critique

- Influence du pH

Les variations de pH n'interviennent plus lorsque nous opérons en milieu tamponné.

- Influence du temps

Des mesures faites pendant une durée de quatre heures ont donné des valeurs de la densité optique identiques pour un même taux en fluor. En revanche, des quantités identiques de fluorures ne donnent plus la même densité optique au bout de plusieurs jours. Le réactif que constitue le complexe ferrisulfosalicylique présente donc une certaine tendance au vieillissement.

- Influence des variations de température

Nous n'avons pas constaté de variation notable de la densité optique entre I5 et 25°C.

Cette technique, comme toutes les méthodes colorimétriques présentait l'avantage de ne pas être subjective puisque la mesure des densités optiques était réalisée au spectrophotomètre. De plus le dosage était très rapide. Mais en pratique, en raison du vieillissement du réactif, il fallait vérifier la courbe d'étalonnage tous les jours et repréparer un nouveau réactif au moins tous les dix jours. Ce sont ces inconvénients qui nous ont conduits à envisager une autre méthode.

## Colorimétrie au zirconium-ériochromcyanine R

Nous nous sommes intéressés à cette technique en raison des excellents résultats qu'elle donne pour le dosage des fluorures dans les eaux (I08).

Réactifs utilisés :

- Solution acide de zirconium-ériochrome cyanine R ainsi constituée :

  Solution A : ériochromcyanine à 0,9g % dans l'eau

  Solution B : oxychlorure de zirconium 0,48g %
  acide chlorhydrique concentré I00 ml

- Le "réactif" se compose du mélange :

| | |
|---|---|
| Eau distillée | 895 ml |
| Solution A | 20 ml |
| Solution B | I0 ml |
| Acide chlorhydrique concentré | 75 ml |

Courbe d'absorption

Elle a été établie au spectrophotomètre Spectral Senior Jouan. Nous avons effectué nos mesures d'une part avec le "réactif" à l'état pur et d'autre part avec le même réactif additionné d'ionsfluor. Le plus gros écart observé entre les deux courbes correspond à une longueur d'onde de 5 200 Å environ. C'est celle que nous avons choisie pour obtenir le maximum de sensibilité (fig. 4).

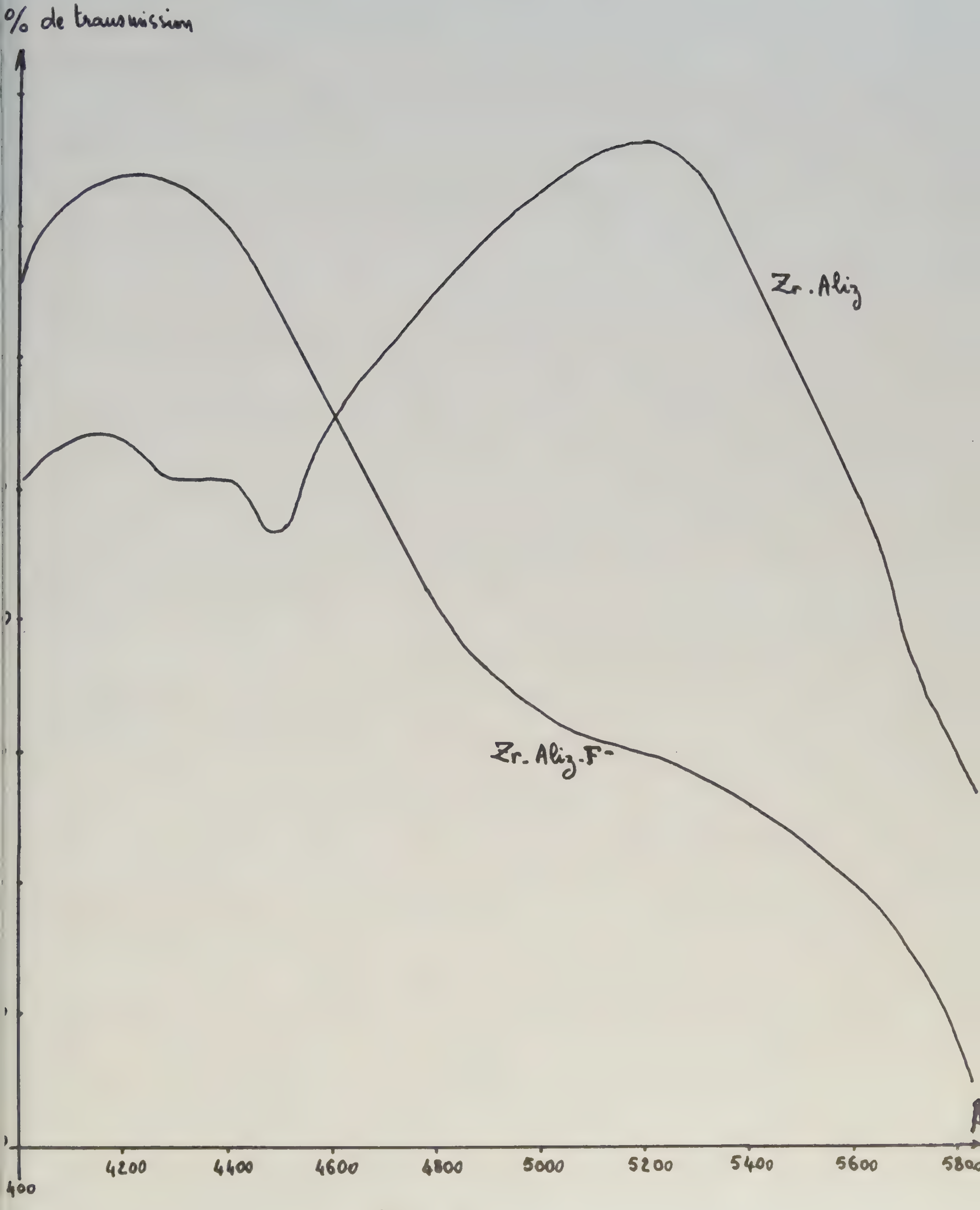

% de transmission
Zr. Aliz
Zr. Aliz. F-
400
4200
4400
4600
4800
5000
5200
5400
5600

Fig. 4.

Courbe de titration

Elle a été réalisée avec des solutions comportant de O à I,2 $mg/_1$ de $F^-$. Au delà, la décoloration du réactif est très importante et n'est plus proportionnelle à la teneur en fluorure (fig. 5).

Critique de la méthode

C'est une méthode très sensible à condition d'utiliser des concentrations comprises entre O et I,2 $mg/_1$. L'influence du pH est considérable ; il est donc nécessaire de tamponner le milieu. Les mesures sont constantes dans le temps et le réactif ne vieillit pas. Nous n'avons pas constaté de variation notable entre les lectures réalisées à I5 et 25°C.

Cette technique qui semblait intéressante ne nous a cependant jamais donné des résultats aussi précis que ceux que nous obtenions par les méthodes volumétriques.

I - 2. 4 Méthode gazométrique (1)

Nous citerons cette méthode pour mémoire. Elle a été employée par HEMPEL et OETTEL pour le dosage du fluor dans le fluorure de calcium.

Si on traite un mélange de fluorure de calcium et de quartz pulvérisé par l'acide sulfurique concentré et chaud, dans un vase en verre, tout le fluor est éliminé à l'état de tetrafluorure de silicium suivant la réaction :

$$2\ CaF_2 + SiO_2 + 2\ SO_4H_2 \longrightarrow 2\ SO_4Ca + H_2O + SiF_4 \nearrow$$

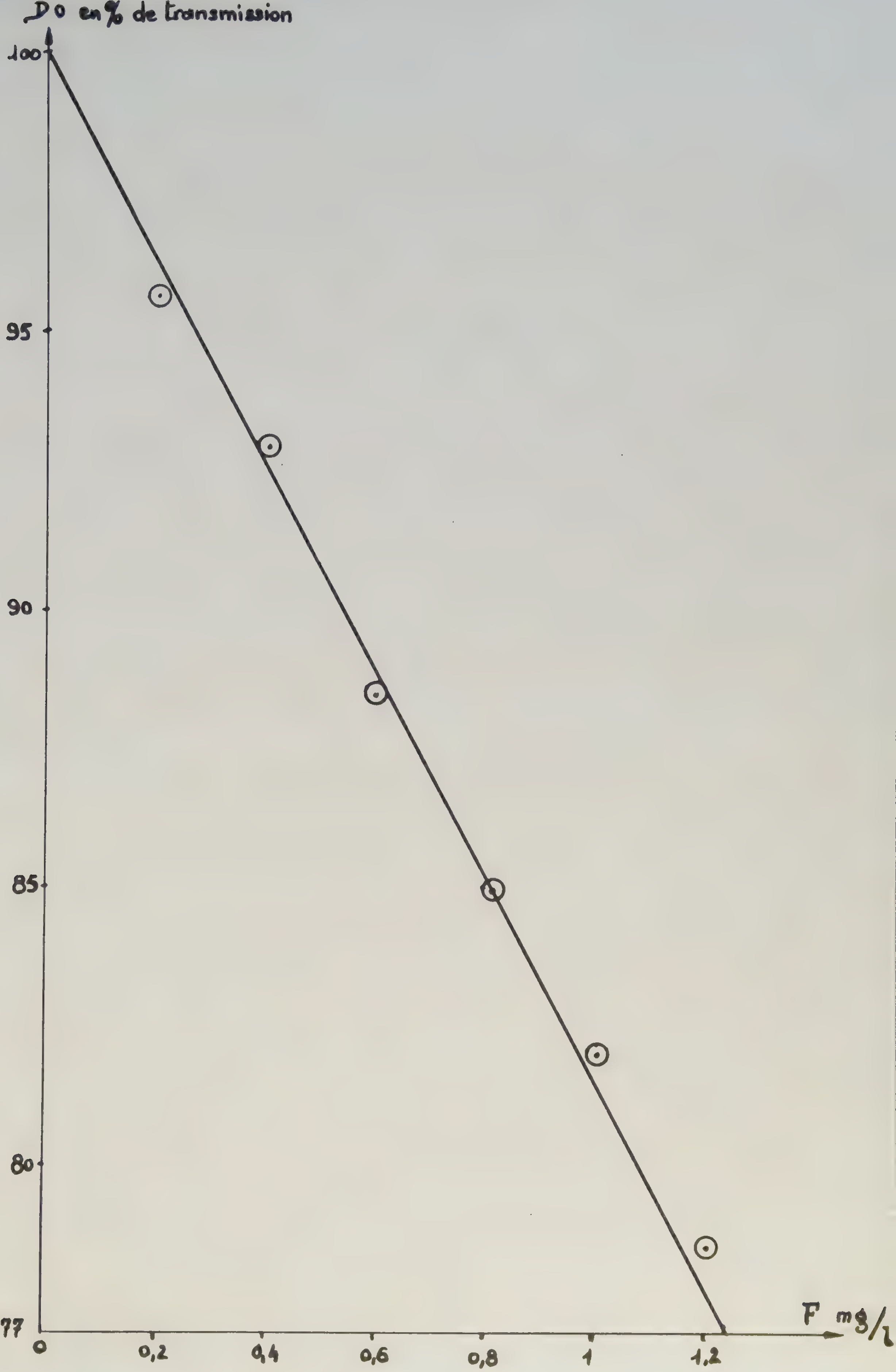



Fig. 5

On recueille $SiF_4$ dans un appareil de type ORSAT. Un $cm^3$ de $SiF_4$ à 0°C et sous pression d'un bar correspond à 0,00698 g de $CaF_2$ ou bien 0,00339 g de fluor.

I - 2. 5 Méthode potentiométrique

Nous venons de passer en revue un nombre important de méthodes de dosages du fluor. Leur nombre et leur diversité sont la preuve indirecte de leur imperfection. Qu'elles soient gravimétriques, volumétriques, colorimétriques, gazométriques, elles nécessitent un temps de mise en oeuvre relativement long (IO9).

Elles exigent également un entraînement souvent considérable de l'analyste lorsqu'il désire obtenir une précision convenable (IIO).

La détermination potentiométrique des espèces chimiques en solution, qui a permis d'étudier quantitativement certaines réactions, était susceptible de résoudre ce problème (3). Elle nécessitait la mise au point d'électrodes à membranes échangeuses d'ions utilisables dans le cas du fluor. L'électrode de ce type la plus répandue est l'électrode de verre utilisée pour les mesures de pH. Aussi a-t-on cherché par la suite à mettre au point d'autres électrodes indicatrices de concentrations d'ions qui, plongées dans les solutions correspondantes, permettraient de mesurer une différence de potentiel proportionnelle à l'activité de l'espèce étudiée.

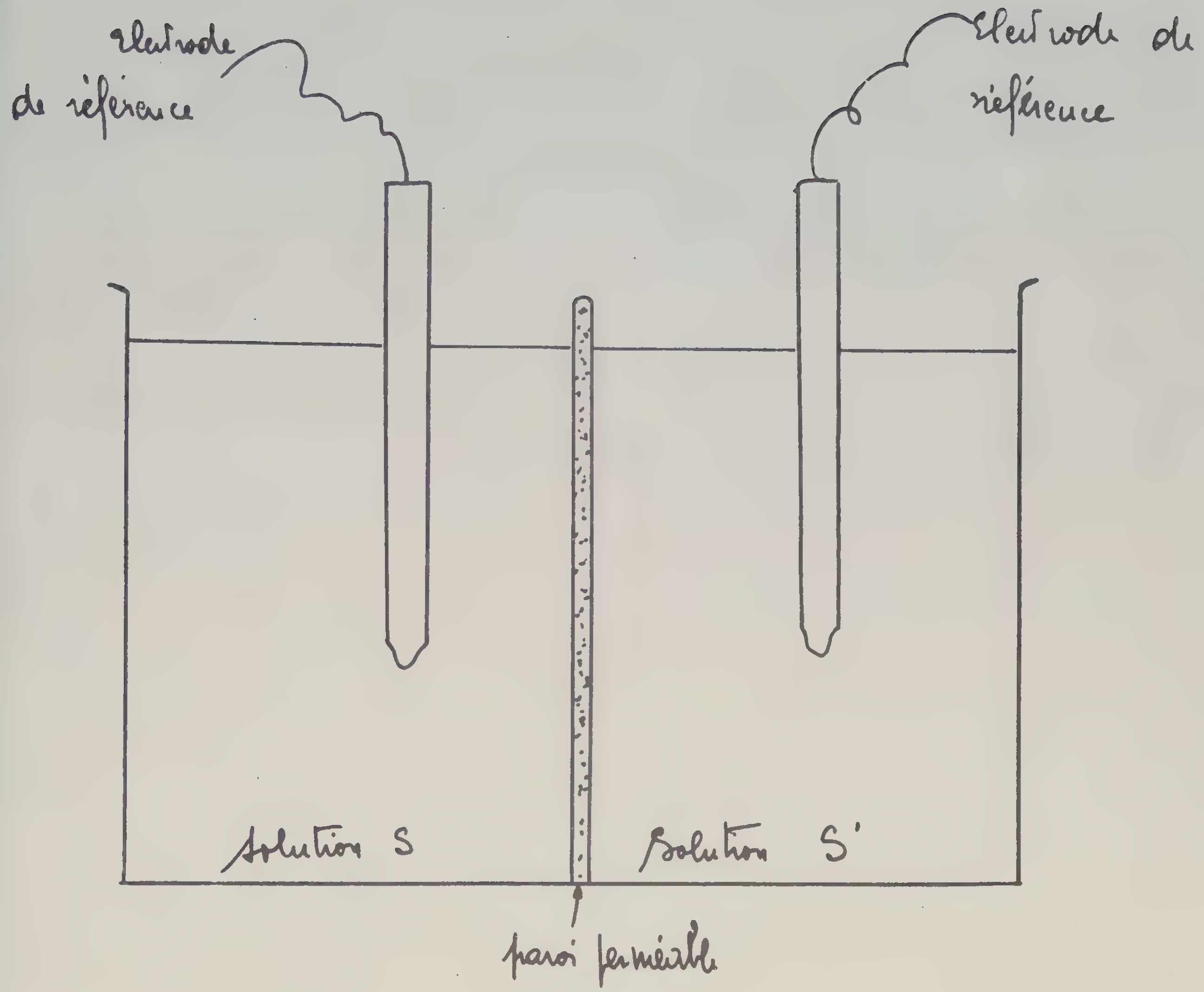
La grandeur à mesurer est "le potentiel de membrane" qui s'établit entre les deux parois d'une membrane perméable séparant deux solutions de concentrations différentes, l'une connue, l'autre inconnue. Le courant est assuré par le passage d'ions de même nature à travers la membrane. Nous étudierons ce phénomène en premier lieu, et nous montrerons les analogies entre le potentiel de membrane et le potentiel de jonction, dont il est un cas particulier.

Nous étudierons ensuite quelques électrodes à membrane en insistant sur leur sélectivité. Enfin, nous étudierons une électrode particulière qui conduit à la détermination analytique quantitative du fluor (110), problème qui nous préoccupe plus particulièrement.

### I - 2. 5. 1 Potentiel de jonction et potentiel de membrane (112)

Si on considère deux solutions du même électrolyte à des concentrations différentes, séparées par une paroi perméable aux anions et aux cations, il s'établit entre deux électrodes plongées dans chacune de ces solutions une différence de potentiel (fig. 6).

Il existe entre les deux solutions une différence d'état énergétique qui se manifesterait si on retirait la paroi perméable, par une certaine libération d'énergie. Cette remarque se traduit par une différence de potentiel entre les deux côtés de la paroi qui est appelée "potentiel de jonction" et qui est liée aux valeurs des activités des anions et des cations dans les deux solutions.



Electrode
de référence
Electrode de
référence
Solution S
Solution S'
paroi perméable


Fig. 6

Supposons maintenant que la paroi ne soit plus perméable qu'à un seul type d'ions. La différence de potentiel n'est plus liée qu'à la différence entre les activités des ions échangeables à travers la paroi entre les deux solutions, elle est appelée "potentiel de membrane". Dans de telles conditions, si on maintient constante l'activité de l'ion dans l'une des solutions, la mesure du potentiel de membrane permet de déterminer l'activité de l'ion dans l'autre solution. On a ainsi réalisé une électrode indicatrice de concentration d'ions.

Calcul du potentiel de membrane

Si on place dans les deux compartiments de la cuve schématisée à la figure 6 des solutions salines quelconques à des concentrations différentes C et C', la paroi poreuse évitant un mélange trop rapide, il existe entre les deux solutions une différence de potentiel Ej qui est le potentiel de jonction et qu'on peut mesurer à l'aide des deux électrodes de référence. Si on appelle $a_+$ et $a'_+$ les activités des cations d'une part, $a_-$ et $a'_-$ celles des anions d'autre part, la valeur du potentiel de jonction est reliée à la variation d'enthalpie libre $\Delta Gj$ qui accompagne le passage d'une quantité de courant égale à un faraday à travers la membrane par la relation :

$$\Delta G = - F.Ej \qquad (I)$$

Si $n_+$ désigne le nombre d'ions-gramme de cations se déplaçant de la solution S vers la solution S', à travers la paroi poreuse, et $n_-$ le nombre d'ions-gramme d'anions se déplaçant en sens inverse, on peut écrire en exprimant Ej en fonction de sa valeur (I3I) (III) :

$$\Delta Gj = n_+ RTLog\ (a'_+/a_+) + n_-\ RTLog\ (a_-/a'_-)$$

Si on extrait la valeur de Ej de la relation (I), en passant au logarithmes décimaux il vient :

$$Ej = (2,30\ RT/_F)\left[n_+ \log\ (a^+/_{a'_+}) + n_- \log\ (a'^-/_{a_-})\right]$$

La mesure de Ej ne permettra de déterminer une activité d'une façon simple que si on pose par exemple : $n_+ = 0$ et $n_- = 1$ (pas de déplacement des cations).

Dans ces conditions, le potentiel de membrane $E_M$ se substitue au potentiel de jonction Ej et il vient :

$$\boxed{E_M = 0,06\ \log\ {a'^-}/_{a_-} \text{ à } 25°C}$$

Cette relation permet à partir du potentiel de membrane de déterminer a', si on connaît a.

MEYER et SIEVERS ont montré qu'on peut réaliser ces conditions expérimentales si on emploie comme paroi perméable une membrane échangeuse d'anions .

<u>Réactions avec les échangeurs d'ions</u> (II3)

Les échangeurs d'ions sont des solides insolubles qui possèdent la propriété de pouvoir échanger des ions avec une solution. Les plus utilisés sont constitués d'un réseau macromoléculaire de polystyrène. Les chaînes de cette résine sont pontées au moyen de molécules de divinyl-benzène, sur elles sont greffés des radicaux ionisables appelés "groupements fonctionnels".

Les principaux groupements fonctionnels sont de deux types.

- Par sulfonation du polystyrène, on fixe des groupements acide sulfonique $-SO_3H$, la résine est dite "sulfonate".

- Aux groupements sulfoniques, on peut substituer des groupements ammonium quaternaire, $-NR_3Cl$ ou $-NR_3OH$. La résine est dite "ammonium quaternaire".

Considérons la résine acide sulfonique, les grains gonflent en s'imbibant de molécules d'eau qui s'introduisent par les pores du réseau macromoléculaire. Les groupements $-SO_3H$ sont solvatés, ils se dissocient alors en groupements $SO_3^-$ qui restent fixés au réseau et en protons $H^+$ qui sont devenus mobiles à l'intérieur du grain. Si on introduit dans la solution un sel tel que le chlorure de sodium, un échange peut se produire entre les ions $H^+$ et $Na^+$ : $H^+R + Na^+S \rightleftarrows Na^+R + H^+S$ (si R et S désignent la résine et la solution). Il s'établit un état d'équilibre auquel on peut appliquer la loi d'action des masses.

$$K\ {}^{H}/_{Na} = \frac{[Na^+]R\ \ [H^+]S}{[H^+]R\ \ [Na^+]S}$$

On constate en fait que le taux de $Na^+$ dans la résine est supérieur à l'équilibre à celui de $H^+$. On dit que la résine a une affinité plus grande pour $Na^+$ que pour $H^+$. La valeur de la constante K ou de son logarithme mesure donc la différence d'affinité entre les deux ions considérés. De la même façon, la résine peut échanger les ions $H^+$ ou $Na^+$ avec d'autres cations. Chaque réaction est caractérisée par une constante d'échange, dont la valeur mesure la différence d'affinité de la résine pour les deux ions considérés. On peut alors classer tous les cations par ordre d'affinité selon l'ordre de préférence que manifeste la résine, par exemple :

$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+$...etc.

La résine sulfonate est donc dite "échangeuse de cations". Si nous considérons maintenant une résine comportant des groupements aminés, elle se comporte de façon similaire : elle gonfle dans l'eau, les groupements fonctionnels sont ionisés. Mais ce sont cette fois les anions qui sont mobiles à l'intérieur du réseau macromoléculaire.

Toutes les réactions d'échange sont caractérisées comme précédemment par des constantes d'échange. La résine montre cette fois une différence de comportement pour les divers anions qui peuvent être classés par ordre d'affinité :

$O^- < F^- < OH^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ... etc.

La résine aminée est donc dite résine "échangeuse d'anions", elle n'est malheureusement pas spécifique d'un anion.

Remarque : Les différences d'affinité, c'est-à-dire les constantes d'échange envisagées ici, dépendent de plusieurs facteurs, notamment du taux de pontage de la résine, c'est-à-dire de la porosité de son réseau macromoléculaire.

Par ailleurs, il s'agit de "constantes apparentes", qui varient donc avec la concentration de la solution considérée (coefficient d'activité), mais aussi avec le nombre d'ions fixés à l'intérieur de la résine.

En outre, au phénomène d'échange que nous venons d'examiner, il se superpose un phénomène de pénétration des sels dans la résine qui porte le nom d'effet de Donan, et qui intervient également au niveau des prévisions quantitatives.

Nous avons volontairement négligé ces aspects qui ne sont pas liés directement à notre problème.

### I - 2. 5. 2 Sélectivité des électrodes

Nous avons vu précédemment que la mesure de l'activité d'un ion donné au sein d'une solution pouvait s'obtenir par une méthode potentiométrique à condition de disposer d'une membrame perméable à cet ion. De telles membranes sont toujours théoriquement réalisables : les résines échangeuses d'anions ou de cations en constituent en fait un exemple. Mais les solutions à analyser contiennent généralement plusieurs types d'anions et de cations, qui participent tous au transport du courant. La réalisation de membranes perméables à un seul type d'ions, apparaît donc comme un préalable indispensable. Cette sélectivité est difficile à obtenir. Les groupements ionisés susceptibles de se greffer sur le polystyrène servant de support sont peu nombreux. Dans ces conditions, il est délicat de prévoir un type déterminé de membrane en vue de résoudre un problème particulier. Aussi, pour arriver au résultat désiré, a-t-on recours à d'autres méthodes toujours basées sur les échanges d'ions. Nous verrons ainsi plusieurs types d'électrodes, nous attardant plus spécialement sur l'une d'entre elles qui conduit au dosage de l'ion fluorure.

<u>Les électrodes de verre</u> (II4) (I22)

Les verres sont des silicates alcalins dont la structure est peu différente de celle des liquides. Au sein des verres existe un ordre à courte distance (tetraèdre $SiO_4$ par exemple) et un désordre à grande distance.

Les différents verres présentent le caractère d'échangeurs d'ions vis-à-vis des cations, caractère qui varie avec leur mobilité dans le réseau. Les électrodes de verre mènent à de nombreuses applications, en particulier comme électrodes spécifiques pour le dosage du sodium, du calcium et surtout des protons. Les pH-mètres sont pratiquement tous équipés d'électrodes de verre. Il n'y a cependant pas d'électrode de verre servant directement au dosage des anions, donc à la détermination quantitative du fluor.

Les électrodes à membranes hétérogènes

Une membrane hétérogène présente la particularité de n'être perméable qu'aux ions qu'elle renferme. De nombreux auteurs, utilisant ce principe, ont tenté de réaliser des électrodes de ce type.

- KOLTHOFF (7) a préparé des membranes de sulfate de baryum fritté qui ne lui donnèrent pas des résultats très probants. Cet échec provenait sans doute de leur mauvaise qualité, l'existence de lacunes les transformant en simples parois poreuses.

- KRIPS et TENDELOO (8) (II6) ont réalisé une électrode dont la membrane était constituée par une suspension de sel de calcium dans la paraffine. Cette électrode a permis d'effectuer des dosages dans la gomme arabique.

- HIRSCH-ALAYON (II7) obtenait par diffusion d'ions sulfate d'une part et baryum d'autre part dans la collophane une membrane sélective des ions sulfate.

- GREGOR et SCHONHORN (II8) réalisaient une membrane pour le dosage des ions baryum, calcium et fer.

- PUNGOR et son équipe (II9) ont effectué des analyses à l'aide des électrodes relativement sélectives qui leur permettaient de doser des ions iodure, phosphate, sulfate et nickel.

- RECHNITZ (I20) étudiait plus récemment des membranes imprégnées d'halogénures d'argent (I2I) qui permettaient la détermination des ions bromure, chlorure, phosphate, chlorate et sulfate. Dans ces membranes, le transport du courant se fait exclusivement par les anions.

Des travaux réalisés aux U.S.A. ont abouti à l'obtention d'électrodes ioniques relativement spécifiques dont les applications très intéressantes vont retenir ici notre attention.

### I - 2. 5. 3 L'électrode à fluor

Les laboratoires ORION ont mis au point une électrode spécifique des ions $F^-$ : "Ionalizer Fluoride Electrode modèle 94-09". Cette électrode peut être utilisée avec des électrolytes aqueux ou non aqueux.

Principe de l'électrode à fluor

La membrane échangeuse d'ions fluor est constituée par un monocristal de fluorure de lanthane, de néodyme ou de proséodyme, ce composé étant insoluble, condition évidemment indispensable. Les fluorures des terres rares sont les seules matrices cristallines connues dans lesquelles les ions fluorure comportent une mobilité convenable.

Cette mobilité a encore été accrue par dosage à l'aide d'ions divalents tels que $Eu^{2+}$ qui introduisent des lacunes dans le réseau.

Les causes de la mobilité des ions $F^-$ dans ces fluorures ne sont pas bien connues. On peut penser cependant, compte-tenu de la présence de l'ion $EU^{2+}$, que le cristal comporte la composition $La_{1-x}\ EU_x\ F_{3-x}\ \square_x$. La présence de lacunes anioniques faciliterait donc le déplacement des ions $F^-$ dans le réseau. Les charges pourraient être compensées localement par le passage de l'euronium du degré d'oxydation II au degré III. Si ce mécanisme était exact, on pourrait d'ailleurs penser que d'autres matrices fluorées ou oxyfluorées, insolubles en milieu aqueux, conviendraient également à la confection de telles électrodes.

Réalisation :

L'électrode est constituée par un tube de bakélite perçé à son extrémité inférieure. Dans cet orifice est scellé le monocristal. L'électrode contient une solution étalon de fluorure à laquelle on ajoute du chlorure d'argent pour améliorer la conductivité. Le transport du courant est réalisé par un fil d'argent. Le potentiel de référence est obtenu à l'aide d'une électrode au calomel ou d'une électrode au chlorure d'argent (fig. 7)

Caractéristiques de l'électrode

La réponse de l'électrode pour diverses concentration en $F^-$ est représentée par la courbe de la figure 8.

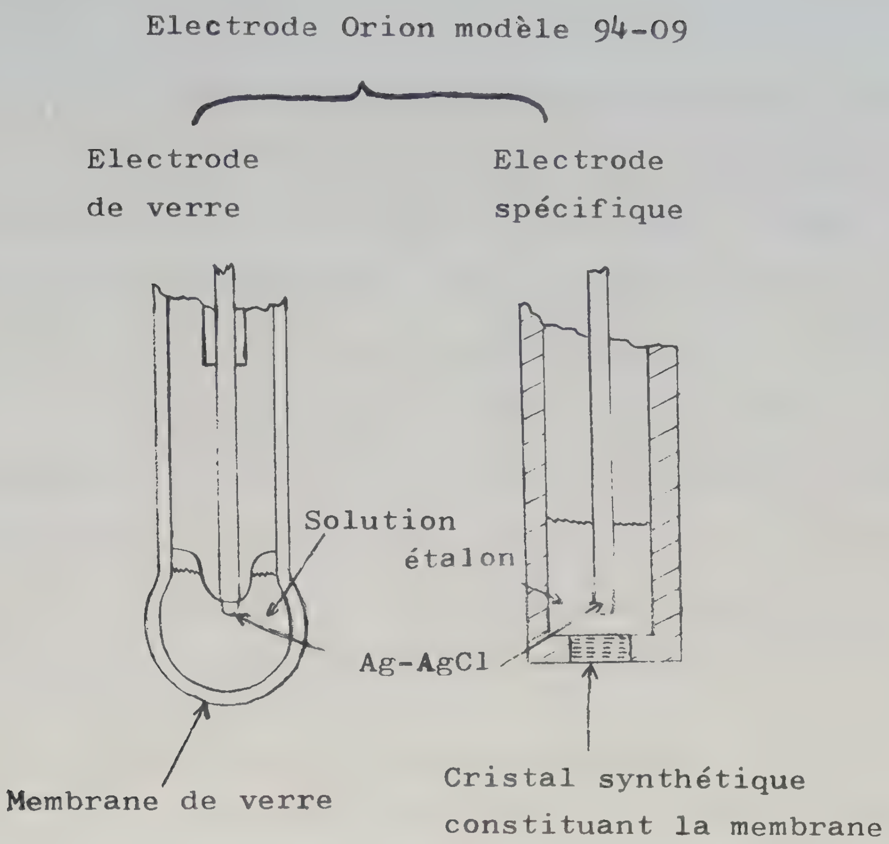

Electrode Orion modèle 94-09
Electrode de verre
Electrode spécifique
Solution étalon
Ag-AgCl
Membrane de verre
Cristal synthétique constituant la membrane

Fig. 7

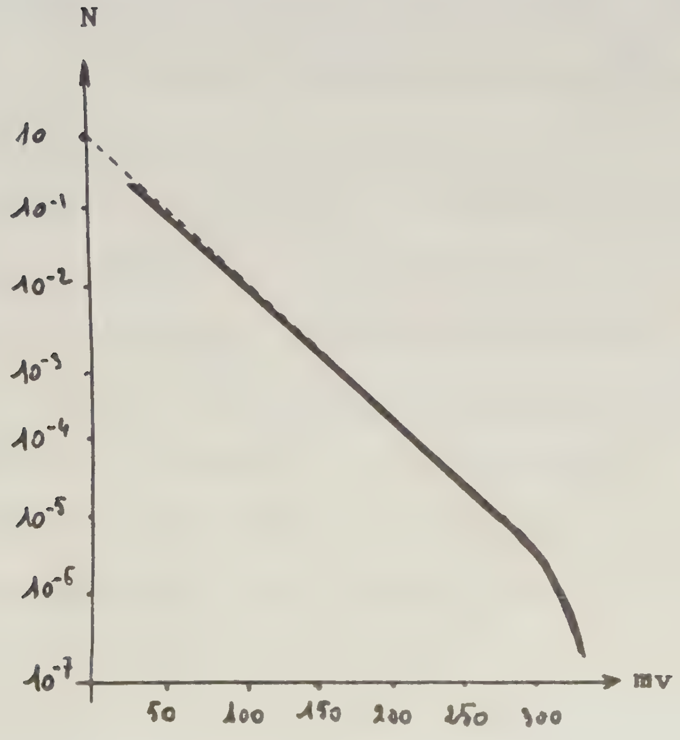

N
10
10-1
10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
mv
50
100
150
200
250
300

Fig. 8

Celle-ci est linéaire dans un domaine de concentration très étendu.

Les anions étrangers n'interfèrent pratiquement pas à l'exception des ions hydroxyles. $F^-$ et $OH^-$ possèdent des charges et des rayons ioniques identiques, $OH^-$ est en effet susceptible de diffuser dans le cristal de la même manière que $F^-$.

L'électrode ne devra donc pas être utilisée en milieu trop basique : L'influence des ions hydroxyles n'intervient que lorsque leur concentration est comparable à celle des ions $F^-$. La figure 9 montre l'influence du pH sur la réponse de l'électrode pour diverses concentrations en ions $F^-$.

<u>Utilisation de l'électrode - Précision du dosage</u>

L'électrode peut être étalonnée à l'aide d'une solution titrée de fluorure de sodium. La concentration en fluor d'une solution de titre inconnu peut alors être obtenue par simple lecture d'une différence de potentiel. ($E_M = 0{,}06 \log a'_- / a_-$)

Il semble cependant préférable d'utiliser l'électrode comme indicateur de fin de réaction. Les ions fluor contenus dans la solution à doser sont alors précipités sous forme de fluorure de lanthane, ou de fluorure de thorium insolubles. La figure IO représente la variation de potentiel observée au cours de cette précipitation. La solution contenait 0,II4 M de fluorure de sodium, elle contenait également des ions chlorure. Son pH était égal à 9. La solution ajoutée titrait 0,101 M de La $(NO_3)_3$ à pH = 4. On constate que l'électrode fournit une indication très précise quant à la fin de la réaction de précipitation.

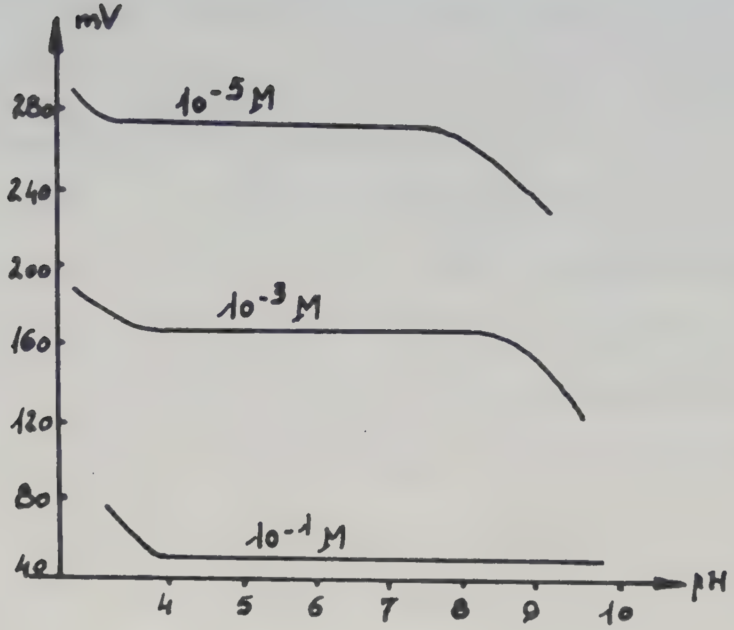

mV
280
240
200
160
120
80
40
$10^{-5}$ M
$10^{-3}$ M
$10^{-1}$ M
4
5
6
7
8
9
10
pH

FIG. 9.

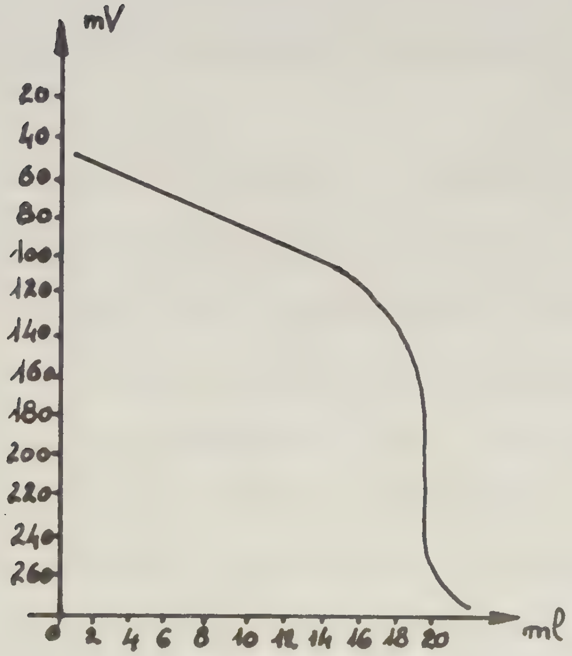

mV
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
ml

FIG. 10

Cette méthode est très commode et très rapide ; elle nous a permis comme nous le verrons plus loin, de mettre au point un appareil automatique pour le dosage du fluor.

### I - 2. 5. 4 Dosage spécifique du fluor dans les atmosphères ou les mélanges gazeux à l'aide de l'électrode sélective.

L'utilisation industrielle du fluor et des fluorures minéraux et organiques entraîne sa dispersion dans l'atmosphère et dans l'eau. Ces fluorures sont émis soit à l'état gazeux, soit sous forme de particules solides par de nombreuses installations industrielles. Nous citerons par exemple la production des engrais phosphatés, l'électrolyse de la bauxite et certains traitements métallurgiques. La très grande toxicité de ces composés entraîne des problèmes d'analyse. Ce sera le cas également pour certaines enceintes closes, en particulier les sous-marins nucléaires à immersion prolongée, ou les capsules spaciales.

On a pu mettre en évidence dans l'atmosphère de ces sous-marins une centaine de composants gazeux. La présence de fréons a été décelée en particulier par spectrométrie infrarouge. Dans les enceintes closes, on utilise généralement pour purifier l'air les tamis moléculaires (128) et les hopcalites (129). Ces dernières, composées essentiellement de dioxyde de manganèse décomposent les fréons et libèrent du fluor sous forme de fluorure d'hydrogène provenant de l'hydrolyse du fluorure de manganèse formé intermédiairement.

Il a donc été nécessaire d'étudier différents fréons pour choisir comme fluide frigorigène celui qui libèrerait le moins de fluor.

Le premier problème à résoudre était la fixation des gaz fluorés. Les procédés utilisés généralement étaient soit le barbotage dans des solutions alcalines, soit la fixation sur des fibres de verre. Ces deux procédés nécessitaient cependant des temps de passage des gaz prolongés si on désirait obtenir des résultats reproductibles. LODGE, PATE et HUITT (127) ont mis au point une nouvelle méthode utilisant des membranes filtrantes imbibées de formiate de sodium. SMITH réalise une "sonde de verre" chauffée à 900°C. Après traversée par le gaz fluoré, l'acide fluosilicique formé est fixé. Le fluor est alors dosé par mesure potentiométrique à l'aide de l'électrode spécifique. L'étude des résultats obtenus permet de conclure à une excellente reproductibilité de la méthode (126). Sur cinquante échantillons recueillis au voisinage d'une usine d'engrais phosphatés, les résultats sont identiques à ceux fournis par le dosage colorimétrique classique. Les auteurs signalent cependant que les fluorures d'ions complexants ne peuvent pas être dosés sans séparation préalable.

## I - 3 Conclusions

Cette étude nous a montré que la distillation de l'acide fluosilicique et la pyrohydrolyse constituent les méthodes de choix actuellement utilisées pour la séparation du fluor. Elles présentent cependant entre autre inconvénient celui d'exiger une mise en oeuvre assez longue.

Les méthodes de dosage proprement dites sont très nombreuses. Dans la suite de ce travail nous avons employé une méthode volumétrique utilisant la précipitation du fluorure de thorium, l'alizarine S, ou le bleu de méthylthymol complexone servant d'indicateur. Ces deux indicateurs nous ont donné de très bons résultats, le virage obtenu étant cependant plus facile à saisir avec le bleu de méthylthymol complexone. C'est cet indicateur que nous avons le plus souvent utilisé.

A la fin de notre travail, nous avons pu disposer d'une électrode sélective du fluor et utiliser ainsi une méthode potentiométrique, qui constitue sans doute possible le meilleur mode de dosage du fluor en raison de sa facilité de mise en oeuvre et de sa rapidité.

# D E U X I E M E   C H A P I T R E

## REDUCTION DES FLUORURES PAR DIVERS CORPS SIMPLES

# DEUXIEME CHAPITRE

## - Réduction des fluorures par divers corps simples

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la détermination analytique du fluor pose des problèmes délicats, les méthodes proposées sont nombreuses et souvent peu efficaces. Notre but était d'améliorer les dosages du fluor en agissant essentiellement sur la première phase du processus analytique, c'est-à-dire sur la séparation du fluor et de l'élément métallique auquel il est lié.

La méthode de séparation utilisée est l'action d'un corps simple réducteur, susceptible de donner un fluorure volatil à basse température. Les éléments pouvant conduire à un tel résultat sont nombreux, parmi ceux qui sont solides à 20°C figurent le bore, le carbone, le silicium, le soufre, le sélénium, le molybdène et le tungstène. Nous avons porté notre attention, en raison de leur manipulation aisée, sur le bore, le carbone et le silicium, qui sont par ailleurs des produits commerciaux très courants.

Avant d'entamer l'étude de la réduction des fluorures par ces éléments, il était indispensable de savoir si celle-ci était thermodynamiquement possible. Nous avons réalisé les calculs dans le cas du fluorure ferrique, choix que nous justifierons ultérieurement.

## II - 1 Aspect thermodynamique - Choix de l'élément réducteur

Avant d'aborder l'étude expérimentale de la réduction des fluorures métalliques par le bore, le carbone ou le silicium, il nous a semblé souhaitable d'envisager le problème sous son aspect thermodynamique.

Les réactions :

$$FeF_3 + B \rightleftarrows Fe + BF_3 \nearrow \quad (1)$$

$$4\,FeF_3 + 3\,C \rightleftarrows 4\,Fe + 3\,CF_4 \nearrow \quad (2)$$

$$4\,FeF_3 + 3\,Si \rightleftarrows 4\,Fe + SiF_4 \nearrow \quad (3)$$

paraissaient possibles à première vue, dans la mesure où se vérifiait la vieille règle de BERTHOLET relative à la formation des composés volatils. Le départ du fluorure de bore, de carbone ou de silicium, correspondant à une augmentation d'entropie, favorise en effet l'évolution de la réaction de la gauche vers la droite. Cette analyse rudimentaire ne préjugeait pas cependant de la température de réaction, et dans la mesure où les réactions n'étaient réalisables qu'à température élevée, les possibilités d'application étaient considérablement réduites. D'autre part, au-delà d'une certaine pression au sein de la phase gazeuse obtenue, la réaction pouvait ne plus être possible.

Nous avons donc effectué une étude thermodynamique quantitative des réactions (1) (2) et (3) dont la première étape était le calcul de la variation d'enthalpie libre standard.

Nous avons pris comme exemple le fluorure $FeF_3$. Nos recherches étant en effet axées essentiellement sur les composés des éléments de transition, leurs fluorures nous intéressaient tout spécialement. Par ailleurs, le fer trivalent possédant une électropositivité moyenne, le calcul thermodynamique effectué présentait un certain caractère de généralité.

II - 1. 1 <u>Variation d'enthalpie libre</u>

Considérons la réaction

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

La variation d'enthalpie libre standard $(\Delta G^\circ_T)R$ de cette réaction s'écrit :

$$(\Delta G^\circ_T)_R = \left[ d(\Delta G^\circ_T)_D + c(\Delta G^\circ_T)_C \right] - \left[ a(\Delta G^\circ_T)_A + b(\Delta G^\circ_T)_B \right] \quad (I)$$

L'exposant ° indique que les constituants de la réaction sont pris dans leur état standard, c'est-à-dire l'état dans lequel ils se trouvent normalement à la température considérée, sous une pression d'une atmosphère s'il s'agit de phases gazeuses.

$(\Delta G^\circ_T)_I$ est la variation d'enthalpie libre relative à la réaction de formation d'un composé I, à partir de ses éléments à la température T. Si I est un corps simple, $(\Delta G^\circ_T)_I$ est nul. Les enthalpies libres de formation à diverses températures du fluorure ferrique, du fluorure de bore, du fluorure de carbone et du fluorure de silicium, sont réunis au tableau I. Ces données sont extraites d'un travail de WICKS et BLOCK (9).

| T° K | $FeF_3$ | $BF_3$ | $CF_4$ | $SiF_4$ |
|---|---|---|---|---|
| 298 | - 2I9.000 | - 269.400 | - I5I.850 | - 360.000 |
| 500 | - 207.500 | - 266.500 | - I44.450 | - 353.I00 |
| I 000 | - I83.000 | - 259.050 | - I26.250 | - 336.000 |
| I 500 | (- I60.000) | (- 252.050) | (- I07.700) | (- 3I9.000) |

Enthalpies libres de formation en calories par mole

Les valeurs données entre parenthèses sont obtenues par extrapolation

TABLEAU I

Les variations d'enthalpie libre relatives aux réactions (1) (2) et (3) sont rassemblées au tableau II. Nous supposerons qu'il ne se produit aucune réaction secondaire avec formation de borure, carbure ou siliciure.

Les réactions relatives au bore et au silicium correspondent à des valeurs négatives de $(\Delta G^\circ_T)_R$ alors que la réduction par le carbone impliquerait des valeurs élevées et positives. Il nous a semblé intéressant de calculer la pression du gaz fluoré à l'équilibre dans chacune de ces trois réactions.

## II - 1. 2 Pression de fluorure de bore, de carbone et de silicium à l'équilibre

Reprenons la réaction

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

La constante d'équilibre K de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b} \qquad (II)$$

ou, $(a_C)$ représente l'activité (ou la fugacité pour les gaz) du constituant c. Nous rappellerons que l'activité d'une phase solide non miscible est égale à 1. Pour un constituant gazeux, à la température de réaction, la fugacité est égale à la pression, si le gaz est parfait. Nous supposerons en première approximation que nous sommes dans ces conditions idéales.

Les activités des solides pour les réactions (1) (2) et (3) étant égales à 1 et, ces réactions conduisant à la formation de n molécules de fluorures gazeux, on peut écrire :

$$K = f^n \qquad (III)$$

| T°K \ $(\Delta G^\circ_T)_R$ | $FeF_3 + B \longrightarrow Fe + BF_3$ | $4\ FeF_3 + 3\ C \longrightarrow 4\ Fe + 3\ CF_4$ | $4\ FeF_3 + Si \longrightarrow 4\ Fe + 3\ SiF_4$ |
|---|---|---|---|
| 298 | (- 50.400) | (+ 420.450) | (- 204.000) |
| 500 | (- 59.000) | (+ 396.650) | (- 229.300) |
| I 000 | (- 76.050) | (+ 353.250) | (- 276.000) |
| I 500 | (- 92.050) | (+ 3I6.900) | (- 3I7.000) |

- Variation d'enthalpie libre standard en calories par mole

TABLEAU II

ou $K = p^n$ , si $f = p$ , ce qui est sensiblement le cas pour ce type de molécules gazeuses.

$$\text{Donc : } \log_{IO} K = n \log_{IO} f \qquad \text{(IV)}$$

La constante K peut également s'exprimer en fonction de la variation d'enthalpie libre standard par la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$(\Delta G°_T)_R = - RT \, \mathrm{Log}_e K = - 4{,}576 \, T \log_{IO} K \qquad \text{(V)}$$

En combinant (IV) et (V) nous obtenons à l'équilibre : $\log p = - \dfrac{(\Delta G°_T)_R}{n \times 4{,}576 \, T}$

Les ordres de grandeur des pressions d'équilibre calculées à partir de cette équation sont rassemblés au tableau III.

II - 1. 3 <u>Conclusions - Choix de l'élément réducteur</u>

Les calculs précédents montrent que la réduction par le bore, ou le silicium est thermodynamiquement possible. Les pressions d'équilibre de $BF_3$ et de $SiF_4$ aux températures envisagées, c'est-à-dire celles au-delà desquelles les réactions (1) et (3) deviennent impossibles sont considérables . Il est donc très probable que pour ces deux éléments, la réaction évoluera de la gauche vers la droite.

En revanche, dans le cas du carbone la réaction correspond à une valeur élevée et positive de $(\Delta G°_T)_R$. La pression de $CF_4$ à l'équilibre étant très faible, on peut penser que la réaction de réduction du fluorure ferrique par le carbone est difficilement réalisable même à haute température et que la réaction normale, à l'encontre de la "règle de Bertholet", est l'oxydation du fer par le fluorure de carbone.

| TK | p $BF_3$ (bars) | p. $CF_4$ (bars) | p. $SiF_4$ (bars) |
|---|---|---|---|
| 298 | $(10^{37})$ | $(10^{-103})$ | $(10^{50})$ |
| 500 | $(10^{26})$ | $(10^{-59})$ | $(10^{33})$ |
| 1000 | $(10^{16})$ | $(10^{-26})$ | $(10^{20})$ |
| 1500 | $(10^{13})$ | $(10^{-15})$ | $(10^{15})$ |

Pression gazeuse à l'équilibre

Tableau III

Il faut signaler que les considérations précédentes ne tiennent pas compte des cinétiques de réaction. En effet, les réactions du bore et du silicium, tout en étant thermodynamiquement possibles, peuvent posséder une vitesse infiniment lente, correspondant à une énergie d'activation élevée, auquel cas elles n'auraient pas lieu. Seule l'expérience peut éclairer ce point.

On remarque également que pour le bore et le silicium, les pressions d'équilibre sont d'autant plus élevées que la température est plus basse. Les conditions thermodynamiques évoluent donc favorablement quand la température décroît. Si la vitesse de réaction est suffisamment élevée, on peut donc envisager d'effectuer ces réductions à température aussi basse que possible.

Les calculs thermodynamiques nous conduisent à abandonner le carbone comme élément réducteur. Nous avons donc envisagé uniquement la réduction des fluorures par le bore et le silicium.

## II - 2 Etude expérimentale de la réduction de quelques fluorures et oxyfluorures par le bore et le silicium.

Les propriétés réductrices du bore et du silicium sont bien connues, cependant leur réactivité vis-à-vis des composés fluorés n'avait jamais fait l'objet d'une étude systématique. Comme nous allons le voir, les données bibliographiques sont très fragmentaires et les travaux, généralement anciens, n'apportent que des données assez imprécises sur les températures de réaction.

II - 2. 1 Etudes antérieures

Le bore : En I884, MOISSAN notait que le bore réagissait sur le florure de zinc au "rouge sombre" en donnant naissance au fluorure de bore (IO). Le même auteur signalait que le mélange de fluorure de plomb et de bore donnait une réaction violente dès la température ordinaire. Il observait la même réaction avec le fluorure d'argent. MOISSAN indiquait également que les fluorures alcalins et alcalino-terreux n'étaient pas attaqués au "rouge brillant" (II) (I2) (I3).

En I9I5 GIEBELHAUSEN montre que le fluorure de cadmium donne avec le bore à I200°C une réaction violente (I4).

Le silicium : Les données bibliographiques relatives au silicium sont plus nombreuses.

Dès I897 VIGOUROUX signalait que le fluorure d'argent était réduit "bien avant le rouge" (I5). Quelques années plus tard, MOISSAN et LEBEAU réduisaient le fluorure de sulfuryle $SO_2F_2$ avec formation de tetrafluorure de silicium (I6). Ils observaient la même réaction avec le fluorure de nitrosyle (I7). Les fluorures de zinc, de plomb (7), d'uranium (I8) et d'iridium (I9) sont réduits avec formation de tetrafluorures. L'oxyfluorure de sélénium conduit à la même réaction.

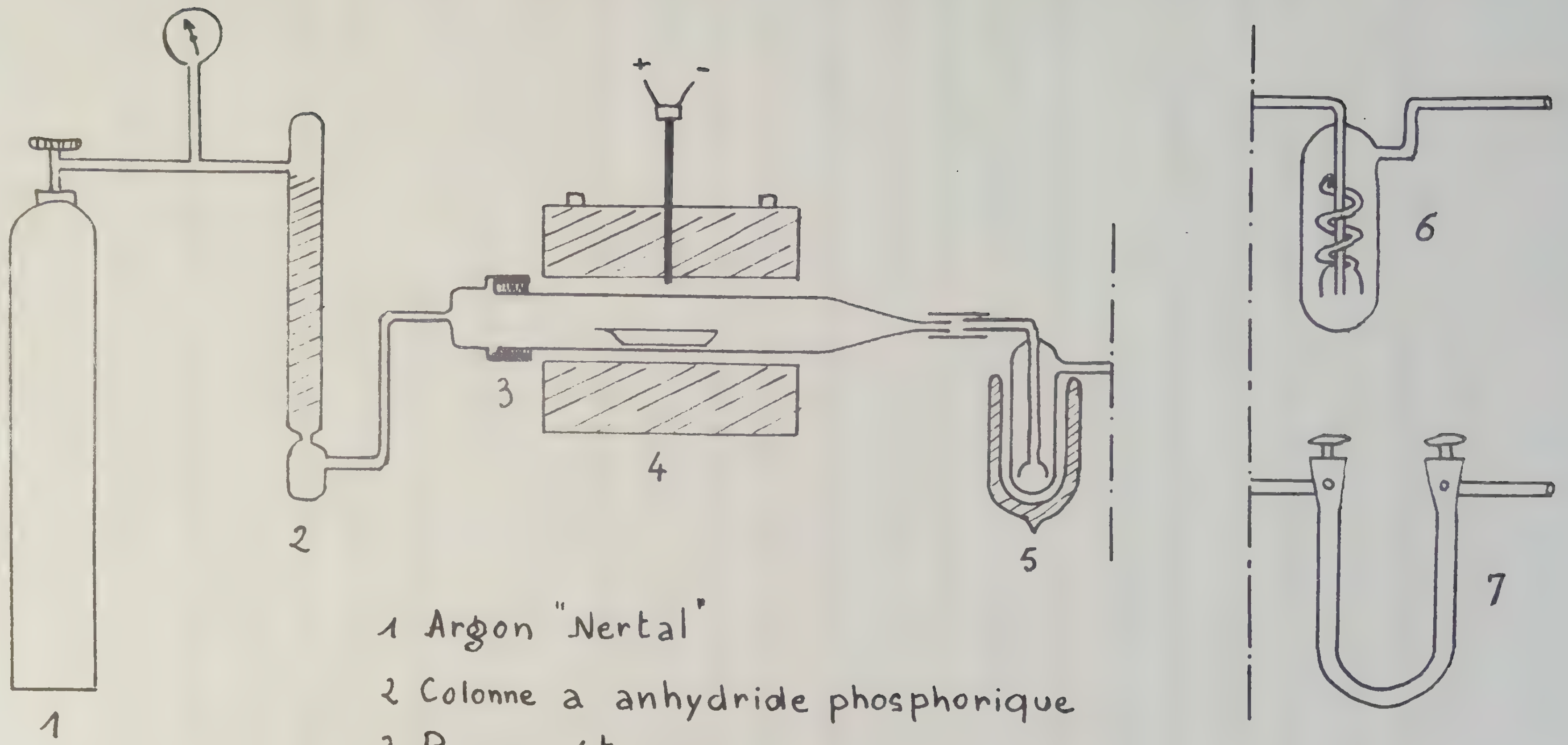
### II - 2. 2 Dispositifs expérimentaux

Produits de départ : Nous avons utilisé un bore commercial BDH titrant 99,8 % en bore. Le silicium est un produit TOUZART et MATIGNON à 99,99 % de silicium. Les fluorures utilisés sont des produits dont la pureté a été contrôlée par diffraction X et par analyse chimique. Les fluorures alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les fluorures de manganèse, de zinc, et de plomb sont des produits commerciaux. Les fluorures d'aluminium, de chrome, de fer et d'indium, le fluorure double de fer et de potassium, les oxyfluorures d'indium et de fer, ont été préparés au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX. Le fluorure d'uranyle a été préparé par J. C. LEVET au Laboratoire de M. PRIGENT à la Faculté des Sciences de RENNES. M. de PAPE nous a fourni l'oxyfluorure de niobium.

Appareillage utilisé

L'appareillage utilisé est représenté à la figure 11. L'Argon "Nertal" est desséché par passage sur anhydride phosphorique.

Le tube-laboratoire devait obligatoirement être métallique. En effet, les réfractaires à base d'oxyde étaient susceptibles de réagir avec les gaz fluorés auxquels donnaient naissance les réactions étudiées. Nous avons utilisé le cupro-nickel soumis préalablement à un traitement fluoré, qui présente une bonne résistance aux agents fluorants et a l'avantage sur le nickel ou "l'Inconel", habituellement utilisés, d'être d'un prix de revient assez faible et d'un usinage aisé (22). Nous avons également employé par la suite des tubes en "Acier I8/8" et en nickel.




1 Argon "Nertal"

2 Colonne a anhydride phosphorique

3 Presse étoupe

4 Four électrique et canne pyrométrique

5 Piège à -80°C

6 Barboteur

7 Absorbeur solide

Fig. 11.

La nacelle était en acier inoxydable embouti. Elle comportait un couvercle soigneusement ajusté.

Les gaz sortant du tube-laboratoire passaient dans un piège refroidi par un mélange d'acétone et de carboglace. Le but de ce dispositif était de retenir le gaz fluorhydrique (Eb = 19,4°C) qui pouvait se former par hydrolyse parasite.

Les gaz traversaient ensuite un barboteur à double effet de Maquenne-Goutal. Nous avons également utilisé un absorbeur à phase solide. Ces deux dispositifs étaient destinés à détecter les traces de $BF_3$ ou de $SiF_4$ .
Le barboteur contenait un réactif au complexe ferrisulfosolycilique qui permet de mettre en évidence de 50 à 80 $\gamma$ de $F^-$ par centimètre cube de solution. Ce réactif violet se décolore en présence d'ions fluorures (23). L'absorbeur à phase solide était constitué par un tube en U contenant un silicagel imbibé du réactif précédent. Il se présente sous forme d'une poudre violette qui se décolore lors du passage du gaz fluoré.

### II - 2. 3 Résultats

Nous avons réalisé cette étude pour des mélanges dans lesquels l'élément réducteur bore ou silicium se trouvait en léger excès par rapport aux proportions stoechiométriques.

Nous avons observé une réaction pour tous les fluorures étudiés à l'exception des fluorures alcalins et alcalino-terreux et du fluorure d'aluminium, thermodynamiquement trop stables.

Les réactions s'effectuent avec formation de fluorure de silicium ou de bore. $SiF_4$ est mis en évidence par la formation de silice dans le barboteur et la décoloration du réactif ferrisulfosalycilique. $BF_3$ formé peut être fixé sur fluorure de sodium. Le spectre infrarouge du composé formé montre effectivement la présence de l'ion $BF_4^-$ (fig. I2) (24).

$$BF_3 + NaF \longrightarrow Na\ BF_4$$

Le tableau IV montre que les températures de réduction sont situées pour les fluorures étudiés entre 550 et 880°C. Elles sont à 50°C près, les mêmes pour le bore et le silicium.

En revanche la température de réduction varie suivant le degré d'oxydation du fluorure. Comme on pouvait le prévoir, le fluorure du degré d'oxydation supérieur est réduit à une température plus basse que le fluorure de degré d'oxydation inférieur.

La température de réduction ne semble pas être influençée par les proportions des constituants de la réaction . Nous avons réalisé les réductions du fluorure de zinc avec des quantités de réducteur allant des proportions stoechiométriques jusqu'à 20 fois ces proportions, sans jamais observer de variation sensible de la température à laquelle débute la réaction. Pour les fluorures pour lesquels la réaction est possible, la réduction à l'état métallique est totale. En effet, la recherche du fluor sur le pyrolysat a toujours été négative lorsque la quantité de réducteur utilisée était égale ou supérieure à celle correspondant aux proportions stoechiométriques.

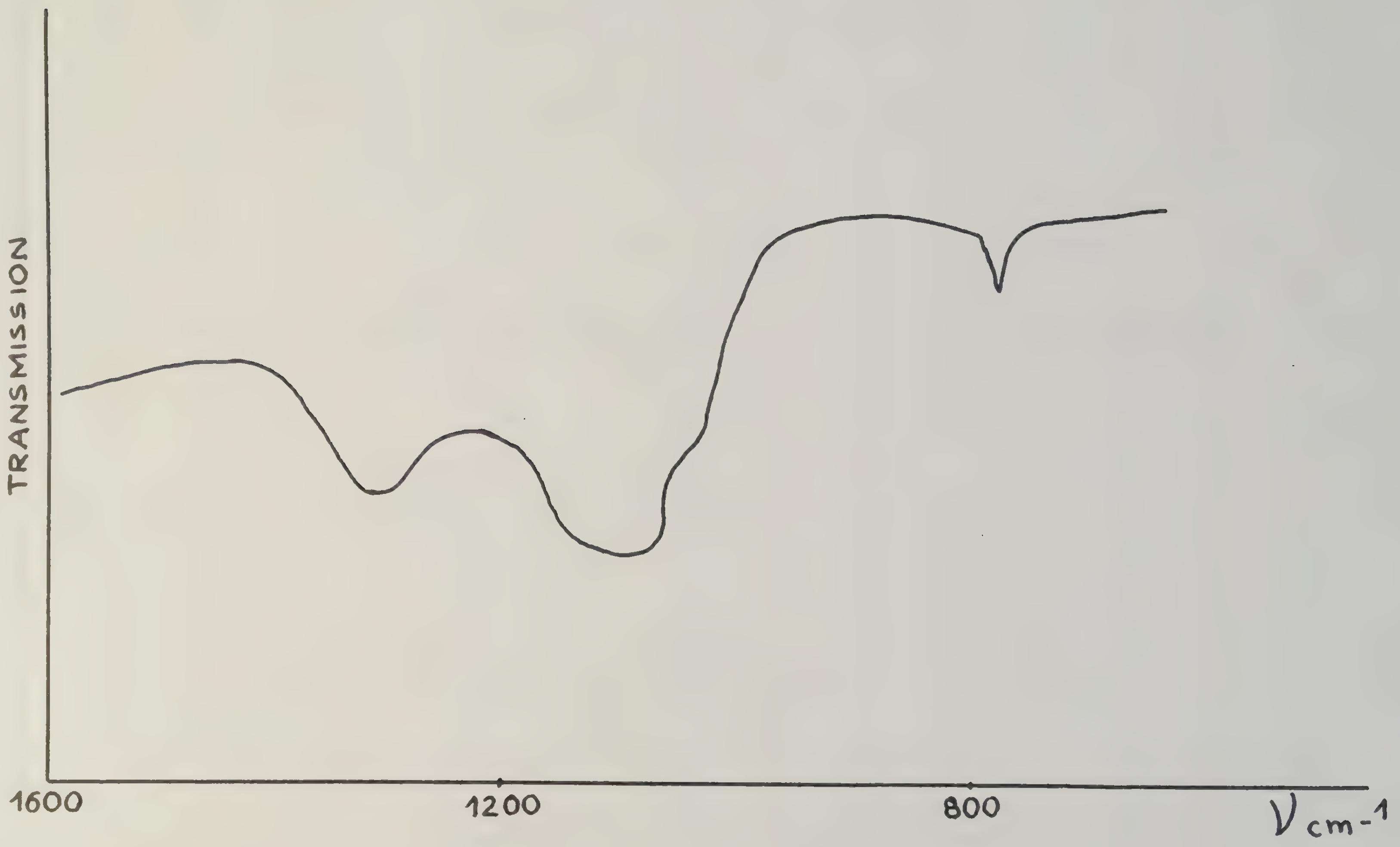



Fig. I2

Température de réduction

| Température de réduction / Fluorure ou oxyfluorure réduit | Bore (°C) | Silicium (°C) |
|---|---|---|
| - Na F | - | - |
| $CaF_2$ | - | - |
| $AlF_3$ | - | - |
| $FeF_2$ | 750 | 700 |
| $FeF_3$ | 610 | 650 |
| $MnF_2$ | 675 | 700 |
| $CrF_2$ | 725 | 700 |
| $CrF_3$ | 700 | 675 |
| $PbF_2$ | 550 | 575 |
| $ZnF_2$ | 775 | 650 |
| $InF_3$ | 550 | 525 |
| InOF | 720 | 750 |
| FeOF | 620 | 650 |
| $NbO_2F$ | 660 | 675 |
| $UO_2F_2$ | 650 | 675 |
| $BiF_3$ | 600 | 550 |

TABLEAU IV

La réaction de réduction est terminée presque instantanément. La formation brutale du fluorure gazeux nous a obligés à équiper la nacelle d'un couvercle suffisamment étanche pour arrêter les projections de poudre, mais permettant cependant l'évacuation des gaz. La violence de ces réactions avait déjà été remarquée par MOISSAN lors de l'étude de l'action du bore sur les fluorures d'argent et de plomb. Pour ce dernier, l'auteur signalait avec beaucoup d'optimisme que le simple contact du bore et de $PbF_2$ suffisait à amorcer la réaction. Nous n'avons jamais noté un tel résultat: malgré un broyage énergique du mélange au mortier d'agate, nous n'avons pas observé de réaction à température ordinaire.

Comme nous l'avons signalé, les fluorures de sodium, de calcium et d'aluminium ne sont pas réduits en dessous de 1000°C, température maximale utilisée. Nous avons été amenés à effectuer une étude thermodynamique pour expliquer ce résultat. Le calcul a été réalisé sur le fluorure de sodium en utilisant la même méthode que précédemment. Nous avons adopté le schéma réactionnel suivant :

$$3\ NaF + B \rightleftarrows 3\ Na + BF_3 \qquad (1)$$

$$4\ NaF + Si \rightleftarrows 4\ Na + SiF_4 \qquad (2)$$

Nous avons négligé dans un but de simplification la formation éventuelle de borure ou de silicicure de sodium. Nous avons limité nos calculs aux températures inférieures à 993°C, point de fusion du fluorure de sodium. Les résultats sont rassemblés au tableau V.

| T K | $(G^\circ_T)_{NaF}$ | $(G^\circ_T)_{(1)}$ | $(G^\circ_T)_{(2)}$ | p-$SiF_4$ (bars) |
|---|---|---|---|---|
| 298 | −129.000 | +117.600 | +156.000 | $10^{-114}$ |
| 500 | −124.050 | +105.650 | +143.100 | $10^{-63}$ |
| 1000 | −111.800 | +76.350 | +111.200 | $10^{-24}$ |

Tableau V

On constate que les enthalpies libres calculées sont positives et très élevées. Les pressions de vapeur à l'équilibre sont très faibles dans ces conditions. Ces résultats expliquent que les réductions ne soient possibles ni avec le bore, ni avec le silicium. Nous noterons que la réaction inverse a été employée pour la préparation du silicium :

$$SiF_4 + 4\ Na \longrightarrow 4\ NaF + Si \qquad (59)$$

<u>Remarque</u> :

Nous avons également tenté de réduire le fluorure de plomb par le carbone afin de vérifier les conclusions de nos calculs thermodynamiques. Nous avons choisi le fluorure de plomb $PbF_2$ parce que, comme le montre l'étude précédente, il apparaissait comme le plus réductible ; mais une heure de chauffe avec du noir animal à 850°C ne permet de noter aucune réaction.

## II - 2. 4 Conclusions

A l'exception des fluorures des métaux très électropositifs la réduction des fluorures à l'état métallique par le bore ou le silicium apparaît comme une réaction très générale.

Nous avons utilisé pour la suite de cette étude le silicium, à l'exclusion du bore. Ce dernier, en effet, contient des impuretés, l'oxygène en particulier, qui risquaient de fausser les résultats. L'utilisation du bore dans le cas de la réduction des oxyfluorures ou des fluorures en présence d'oxydes pouvait conduire en outre à la formation de l'oxyfluorure BOF préparé par BAUMGARTEN (30) par action de $BF_3$ sur divers oxydes. Ce composé se sublime aux environs de 500°C. Dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous opérons, l'oxyfluorure de bore se déposerait dans les parties froides de l'appareil, entraînant un déficit en fluor dans la phase gazeuse de la réaction de réduction. La formation d'un oxyfluorure de silicium de même nature paraissait exclue en revanche. Nous étudierons plus loin ce problème.

# TROISIEME CHAPITRE

## APPLICATIONS DE LA REDUCTION SILICIQUE

# TROISIEME CHAPITRE

## III - Applications de la réduction silicique

Notre premier but était l'application de la réduction silicique à la séparation du fluor d'ions complexants en vue de déterminationsanalytiques. Devant le succès de cette méthode, nous avons envisagé son application à quelques problèmes de la chimie du solide.

### III - 1 Application au dosage du fluor

Après avoir exposé la méthode employée, nous étudierons la détermination analytique du fluor, dans les fluorures et oxyfluorures des éléments de transition. Nous verrons ensuite l'application possible de ce dosage aux produits naturels comme les phosphates du Maroc, ou aux produits industriels. Pour clore ce chapitre, nous exposerons une technique conduisant à un appareillage automatique pour le dosage du fluor.

Les réactions que nous avons décrites au second chapitre montrent que la réduction par le bore et le silicium peut conduire à une séparation quantitative du fluor.

Cependant, dans le cas des composés thermodynamiquement les plus stables, la méthode est inopérante : nous avons vu que les fluorures alcalins et alcalino-terreux, ainsi que le fluorure d'aluminium ne sont pas réduits. Les fluorures doubles contenant l'un de ces éléments ne le seront que partiellement. Quelques fluorures volatils en-dessous de la température de réduction ne sont pas davantage utilisables. Toutefois dans le cas particulièrement important des fluorures des éléments de transition dans lesquels la teneur en fluor est difficile à déterminer, la méthode s'avère extrêmement efficace. Afin d'en montrer les avantages, nous avons étudié systématiquement le dosage du fluor dans le fluorure ferrique $FeF_3$ en recourant à cette méthode de séparation.

III - 1. 1 Dosage pondéral

Des résultats antérieurs, deux méthodes de dosage du fluor se dégagent :

Un dosage très rapide peut être effectué en mélangeant le fluorure au silicium et en portant le mélange à la température suffisamment élevée pour qu'une réduction complète se produise. Le fluor se dégage sous forme de tetrafluorure de silicium :

$$4\ FeF_3 + 3\ Si \longrightarrow 4\ Fe + 3\ SiF_4 \nearrow$$

La pesée de la nacelle contenant le mélange réactionnel avant et après la réaction, donne la quantité de tetrafluorure formé, d'où la quantité de fluor initial.

Nous donnons dans le tableau suivant, le résultat d'une analyse réalisée dans ces conditions sur $FeF_3$

| Fluorure initial | $SiF_4$ formé | F % exp. | F % calc. |
|---|---|---|---|
| II2,4 mg | 80,6 mg | 52,3 | 50,5 |

Une autre méthode consiste à effectuer la réaction de réduction avec un excès de silicium et à doser le silicium qui n'a pas réagi. Connaissant la quantité initiale de réducteur, on peut en déduire le poids de tetrafluorure formé. Nous avons réalisé cette expérience en attaquant le silicium restant, en creuset de nickel, par le peroxyde de sodium et en le dosant sous forme de silice (31). Les résultats sont les suivants :

| $FeF_3$ initial | Si total | Si résiduel | F % exp. | F % calc. |
|---|---|---|---|---|
| II2,4 mg | 5I,8 mg | 30,2 mg | 5I,I | 50,5 |

Nous n'avons pas effectué d'étude systématique de ces deux procédés. Il s'agit en effet de dosage indirect du fluor dont les résultats ne sont pas suffisamment précis pour répondre aux besoins d'études, dans lesquels les phases obtenues doivent être soumises à des mesures physiques de grande sensibilité.

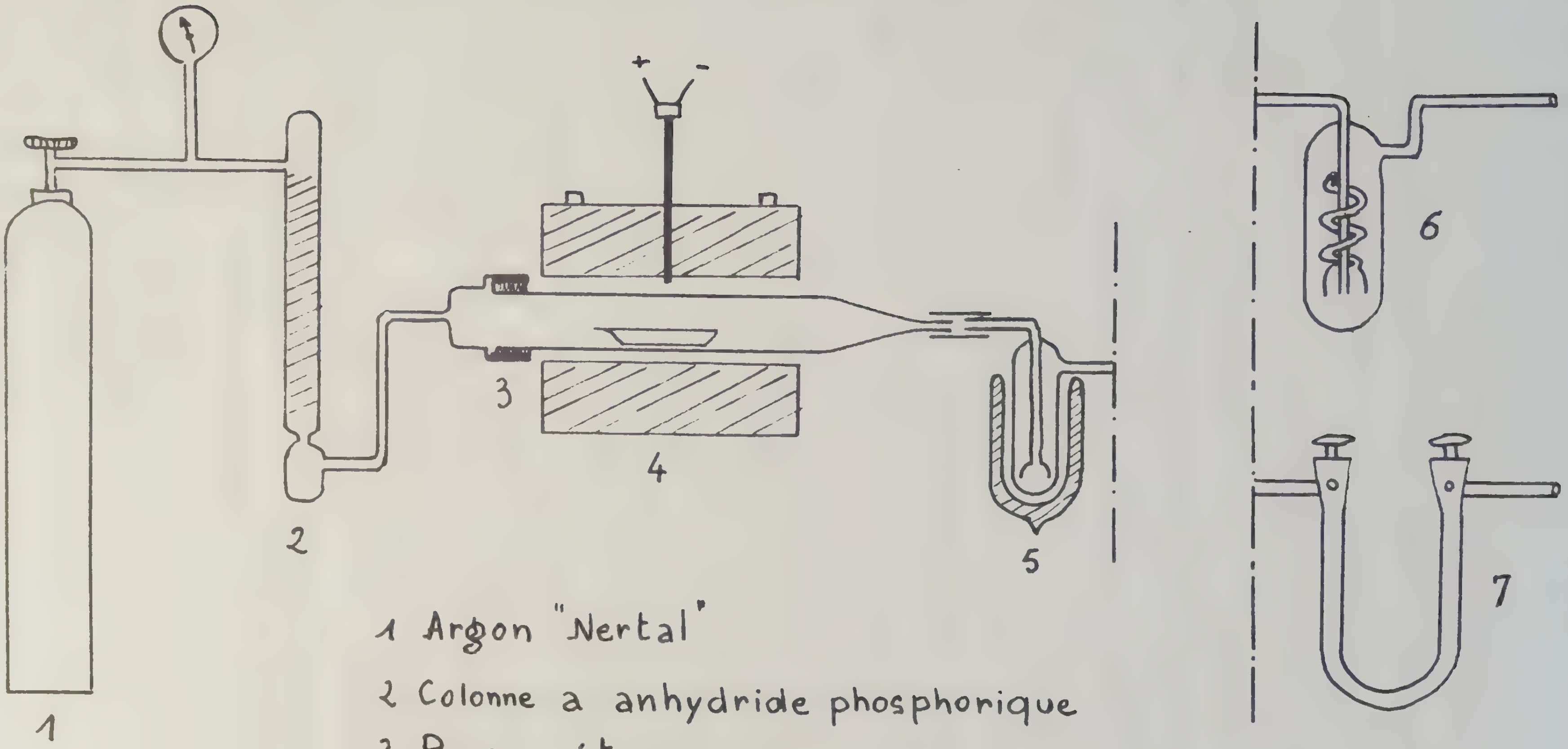
D'autres produits volatils peuvent en effet se former dans le premier cas, d'autre part, le dosage du silicium n'est en général ni précis ni très rapide. Les méthodes de dosage ne seraient pas applicables par ailleurs à des composés contenant simultanément du chlore et du fluore, puisqu'une partie du silicium passerait à l'état de $SiCl_4$. Nous avons donc été amenés à doser directement le fluor dans $SiF_4$ formé lors de la réaction et recueilli soit dans une solution de soude, soit dans un mélange - eau - alcool éthylique - soude.

III - 1. 2 Résultats

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé l'appareil reproduit à la figure 11. Le tetrafluorure de silicium formé par réduction silicique du fluorure ferrique était recueilli dans un barboteur à double effet, suivi de deux barboteurs simples remplis au total de I50 ml de soude normale.

Nous avons utilisé des quantités de silicium cent fois supérieures environ à celles correspondant aux proportions stoechiométriques afin que la réaction de réduction soit totale. Par ailleurs le fluorure se trouvant très dispersé dans le réducteur, la réaction est beaucoup moins violente ; on évite ainsi des projections, qu'il est difficile d'éviter totalement lorsqu'on opère avec un mélange réactionnel proche de la stoechiométrie.

Nous avons d'ailleurs contrôlé après chaque expérience, à l'aide du réactif ferrisulfosalycilique, qu'il ne restait pas de fluor sur le pyrolysat.




1 Argon "Nertal"

2 Colonne a anhydride phosphorique

3 Presse étoupe

4 Four électrique et canne pyrométrique

5 Piège à -80°C

6 Barboteur

7 Absorbeur solide

Fig. 11.

Pendant le déroulement de la réduction, nous vérifions également par le même réactif que les gaz s'échappant de l'appareil ne contenaient plus de tetrafluorure de silicium.

Le fluorure ferrique utilisé possédait un spectre de rayon X conforme aux données bibliographiques. Il ne possédait aucune raie de diffraction parasite. Son titre en fluor, déterminé probablement avec un très léger excès par pyrohydrolyse, était de 50,6 % (50,52 % théor.)

Dans un premier temps, nous avons réalisé trois expériences en utilisant des quantités de fluorure allant de 2I mg à II8 mg. Les résultats obtenus sont groupés au tableau suivant :

| Exp. | Masse de $FeF_3$ en mg | F % exp. | F % théor. |
|---|---|---|---|
| 1 | 2I,2 | 47,0 | 50,52 |
| 2 | 58,2 | 47,4 | 50,52 |
| 3 | 118 | 47,3 | 50,52 |

Nous avons constaté que le taux de fluor mis en évidence était obtenu par défaut avec une erreur relative sensiblement du même ordre pour une variation importante de la masse de $FeF_3$ utilisée. Nous avons cherché la raison de ce déficit que l'on ne pouvait imputer, vu les précautions prises, ni à une perte en $SiF_4$ ni au fait que la réaction de réduction était incomplète.

On peut noter que la méthode de FRESENIUS qui était basée également sur la formation de fluorure de silicium :

$$4\ MF + SiO_2 + 4\ H^+ \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O + 4\ M^+$$

conduisait aussi à des résultats déficitaires. Les auteurs qui ont étudié ce procédé admettaient la formation d'un oxyfluorure $SiOF_2$. En fait nous n'avons pas trouvé trace de ce composé dans les publications consacrées à la chimie du silicium. Il était peu probable d'ailleurs qu'un tel oxyfluorure pût se former dans les conditions de FRESENIUS. Il posséderait en effet des propriétés voisines de celles de $SiF_4$ et serait donc hydrolysé "in situ".

Nous avons admis que le gel de silice qui se forme lorsque $SiF_4$ est hydrolysé en milieu basique, retient des ions fluor par absorption. Nous avons d'ailleurs mis ce phénomène en évidence en laissant macérer dans l'eau pendant plusieurs jours, le précipité de silice provenant de l'analyse n° 3. Nous avons constaté, à l'aide du réactif sulfosalycilique, que la solution surnageante contenait des traces de fluor. Il faut voir là, sans nul doute, la raison de l'écart par défaut observé au cours de nos analyses.

Ce déficit en fluor, dans la mesure où il était constant, pouvait ne pas constituer un obstacle majeur à l'emploi de la méthode proposée.

Nous avons donc été amenés à étalonner la solution de nitrate de thorium utilisée à partir du titre du fluorure ferrique lui-même. Ce procédé impliquait une étude statistique de la méthode et en particulier la détermination de la reproductibilité des dosages.

Etude statistique de la précision du dosage

Nous avons utilisé la méthode décrite par LACROIX (56) qui a l'avantage d'éliminer toute subjectivité dans l'évaluation de l'erreur d'un dosage ; nous l'avons appliquée à dix manipulations. Le dosage a été réalisé sur des quantités de fluorure de l'ordre de 50 mg. Nous avons noté en effet, dans une étude priliminaire que les résultats obtenus, pour une prise d'essai de fluorure inférieure à 20 mg, n'étaient pas strictement reproductibles.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

| N° du dosage | X = F % obs. | F % calc. | $X - \bar{X}$ | $(X - \bar{X})^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 50,3 | 50,5 | + 0,1 | 0,01 |
| 2 | 50,5 | " | - 0,1 | 0,01 |
| 3 | 50,2 | " | + 0,2 | 0,04 |
| 4 | 50,4 | " | 0 | 0 |
| 5 | 50,5 | " | - 0,1 | 0,01 |
| 6 | 49,8 | " | + 0,6 | 0,36 |
| 7 | 50,9 | " | - 0,5 | 0,25 |
| 8 | 50,7 | " | - 0,3 | 0,09 |
| 9 | 50,0 | " | + 0,4 | 0,I6 |
| IO | 50,8 | " | - 0,4 | 0,I6 |

La valeur moyenne $\bar{X}$ du taux en fluor est égale à :

$$\bar{X} = \sum \frac{X}{n} = 50,4$$

n étant le nombre de mesures effectuées et X le taux de fluor obtenu pour chacune d'elles.

On calcule la somme des carrés des écarts :

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 0,90$$

La variance s'obtient en divisant cette valeur par n - 1 :

$$V = \frac{0,90}{9} = 0,1$$

L'écart type est alors :

$$\sigma = \pm \sqrt{V} = \pm 0,3$$

En choisissant pour les mesures la probabilité de 95 % qui est adoptée généralement, il s'ensuit que toutes les mesures peuvent se trouver dans les limites.

$$\bar{x} \pm \sigma t$$

t étant extrait de la table de FISHER (57), soit :

$$50,4 \pm 0,7$$

Les mesures effectuées ont donc 95 % de chance d'avoir été faites avec une précision de 1,4 %. Mais le résultat moyen est obtenu avec une précision bien meilleure. La précision correspondant à la valeur moyenne $\bar{x}$ est caractérisée par l'écart moyen :

$$\sigma m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,3}{3} = 0,1$$

La valeur moyenne vraie a 95 % de chances de se trouver dans les limites :

$$\bar{x} \pm \sigma_m t$$

soit 50,4 $\pm$ 0,2

Le taux moyen en $F^-$ a donc 95 % de chances d'être connu à 0,4 % près.

Validité du dosage réalisé en présence d'oxygène

Nous avons écarté précédemment la formation intermédiaire d'un oxyfluorure lorsque la réduction du fluor étudié s'effectuait en présence d'oxygène. Il convenait de vérifier ce point. Effectivement, lorsque la phase étudiée contenait de l'oxygène, on était accompagné d'un oxyde. L'oxyfluorure de silicium formé pouvait en effet constituer une gène pour le dosage, s'il n'était pas suffisamment volatil, en donnant des résultats par défaut.

Les seuls oxyfluorures de silicium connus sont $SiOF_6$ (Eb = - 23,3°C) et $Si_3O_2F_8$ (Eb = 20°C). Ceux-ci ont été préparés par BOOTH et OSTEN par fluoration de l'oxychlorure $Si_2OCl_6$ (58). Nous n'avons pas cherché à savoir si ces composés se formaient lors de la réduction au silicium en présence d'oxyde : en effet, en raison de leur basse température d'ébullition, ces oxyfluorures, s'ils prenaient naissance au cours de la réaction, auraient été entraînés dans les barboteurs en même temps que $SiF_4$.

Cependant, on pouvait craindre qu'un oxyfluorure plus riche en oxygène, donc moins volatil, de composition $SiOF_2$ par exemple, prenne naissance et se dépose dans les parties froides de l'appareil, au lieu de se laisser absorber par les pièges, faussant ainsi le dosage. C'est en effet la formation d'un oxyfluorure de bore BOF de ce type qui excluait l'emploi du bore comme réducteur.

Dosage de FeOF

Nous avons utilisé en fait un mélange d'oxyde $Fe_2O_3$ et d'oxyfluorure FeOF, dont le titre en fluor déterminé par pyrohydrolyse était de I9,03 %. Les résultats obtenus sont les suivants :

| Masse d'oxyfluorure | Masse de F expérimental | F % exp. | F % calc. |
|---|---|---|---|
| I5I,0 mg | 28,7 mg | I9,0 | I9,03 |

On constate donc que la présence d'oxygène n'influence pas le résultat du dosage, ce qui exclut la formation d'oxyfluorure de silicium de faible volatilité. Nous remarquerons que le résultat obtenu par notre procédé coïncide à moins de 0,1 % près avec celui obtenu par pyrohydrolyse.

La méthode ayant été mise au point avec le fluorure ferrique, nous avons voulu l'étendre à d'autres composés fluorés des éléments de transition.

## Dosage de $ZnF_2$ en présence d'oxyde $Fe_2O_3$

Si le fluorure de zinc peut être dosé directement, un mélange de $Fe_2O_3$ et de $ZnF_2$ ne peut être titré en solution qu'après séparation des ions $F^-$ et $Fe^{3+}$.

Les résultats obtenus par réduction au silicium suivie d'une précipitation de fluorure de thorium sont les suivants :

| Masses utilisées | Masse de F. exp. | F % exp. | F % calc. |
|---|---|---|---|
| $ZnF_2$ = I02,3 mg<br>$Fe_2O_3$= 86 mg | 38,3 mg | 20,2 | 20,05 |

On remarque ici encore que la présence d'oxyde ne gêne en rien le dosage. Le taux mesuré en $F^-$ est en bon accord avec le pourcentage théorique. La précision est nettement supérieure à 1 %.

## Dosage de l'oxyfluorure de niobium $NbO_2F$

Un échantillon d'oxyfluorure de niobium nous a été fourni par R. de Pape. $NbO_2F$ était préparé par action de $Nb_2O_5$ sur HF desséché sous azote à 250°C.

Les résultats sont les suivants :

| Prise d'essai | Masse de F exp. | F % exp. | F % calc. |
|---|---|---|---|
| 279,1 mg | 36,8 mg | I3,2 | I3,2 |

La méthode de dosage s'avère donc excellente ici encore.

Dosage de l'oxyfluorure d'indium InOF

InOF préparé par J. GRANNEC, par action de $In_2O_3$ sur $InF_3$ a été analysé par notre procédé.

La réduction silicique conduit aux résultats suivants :

| Prise d'essai | Masse de F exp. | F % exp. | F % calc. |
|---|---|---|---|
| 227,2 mg | 28,5 mg | I2,6 | I2,68 |

Le pourcentage observé pour ce composé est tout-à-fait satisfaisant.

Remarque : Nous avons montré que la présence d'oxygène n'avait pas d'influence sur la réaction. Il n'en est pas de même dans certains cas, pour l'azote qui est susceptible d'intervenir dans la réduction. En effet, nous avons eu connaissance d'une publication récente de Yoshihara (I4I) qui étudie la réduction du tetrafluorure d'uranium par le silicium en présence d'azote. Elle conduit à un nitrofluorure d'uranium solide :

$$UF_4 + Si + N_2 \longrightarrow UNF + SiF_4$$

### III - 1. 3 Limites et avantages de la méthode

Nous avons vu que la réduction silicique n'est pas utilisable dans tous les cas. La détermination du fluor dans les composés contenant les éléments les plus électropositifs (alcalins, alcalino-terreux, aluminium) n'est pas possible, comme nous avons eu l'occasion de le montrer. Les fluorures volatils à température inférieure à celle de la réduction ne sont pas non plus dosables par cette méthode.

Mais la réduction silicique présente de nombreux avantages sur la distillation de l'acide fluosilicique. Elle demande en particulier un appareillage beaucoup plus simple. La méthode utilisant $H_2SiF_6$ impose le contrôle rigoureux de la température de réaction, qui doit être fixée à $\pm$ 5°C près, ce qui n'est pas le cas de la réduction silicique. Le temps que nécessite la mise en oeuvre d'un dosage au silicium ne dépasse pas 30 minutes, tandis que le procédé classique par formation de $H_2SiF_6$ demande au moins 3 à 4 heures de manipulation.

L'analyse dans les deux cas peut être réalisée sur des quantités sensiblement comparables. La distillation de $H_2SiF_6$ nécessite une prise d'essai de 1 à 40 mg, la réduction silicique de 30 à 100 mg.

Les précisions obtenues par les deux méthodes sont sensiblement les mêmes .

On peut penser cependant que la réduction silicique, n'exigeant pas des conditions expérimentales aussi rigoureuses que la distillation de l'acide fluosilicique, permet au manipulateur peu accoutumé à l'analyse du fluor d'obtenir de meilleurs résultats.

## III - 2. Mise au point d'un appareillage de dosage automatique

Nous avons souligné la rapidité du dosage réalisé par réduction silicique. Nous avons essayé de réduire encore le temps de la manipulation en vue d'éventuelles applications industrielles en cherchant à l'automatiser au maximum.

Cet appareil a été fabriqué et mis au point sur nos indications, par M. Rabardel.

### III - 2. I. Appareillage

L'appareillage est représenté à la figure I3. Nous avons cherché au cours de sa réalisation à réduire le volume au maximum en vue de diminuer son inertie thermique et d'augmenter ainsi la rapidité des dosages. D'autre part le parcours réduit du gaz vecteur et de $SiF_4$ limitait les pertes possibles par attaque des matériaux. Nous espérions ainsi avoir une précision aussi élevée que possible et travailler avec des quantités de produits plus faibles que précédemment.

Le four, alimenté sous une tension de 20 v, est constitué d'une résistance de platine et d'une enveloppe réfrigérée. Il permet d'atteindre I000°C en I0 minutes. Le temps du refroidissement est également très court. Le tube réactionnel est en nickel. Sa géométrie permet un balayage parfait du fluorure de silicium formé.

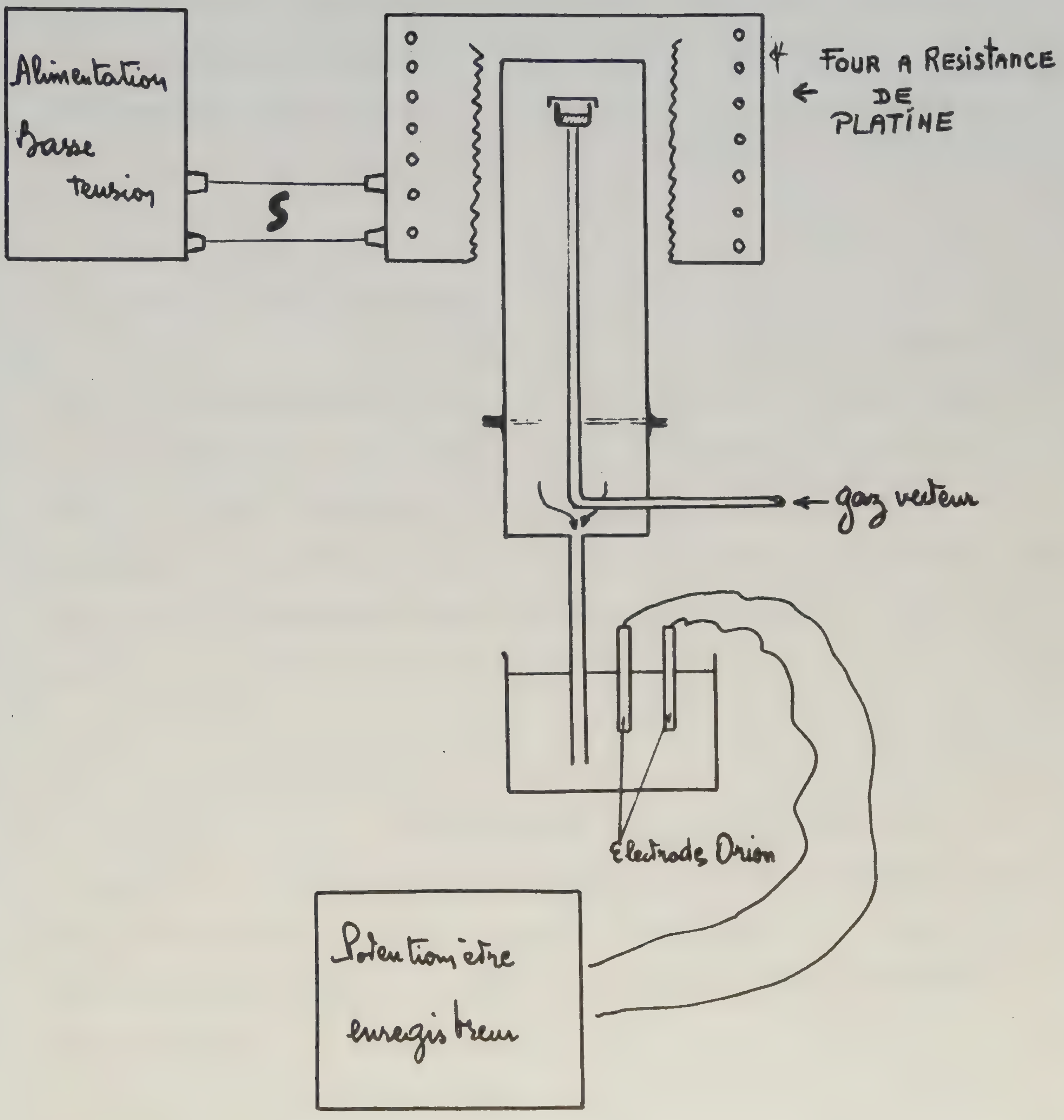

Alimentation
Basse
tension
S
FOUR A RESISTANCE
DE
PLATINE
gaz vecteur
Electrode Orion
Potentiomètre
enregistreur

FIG. 13

Le fluor dissout est titré en continu par une électrode Orion reliée à un potentiomètre enregistreur. On peut ainsi détecter facilement la fin de la réduction. La quantité de fluor fixé est connue grâce à l'étalonnage préalable de l'électrode. La figure I4 reproduit une courbe de titration obtenue par réduction de I9 mg de fluorure ferrique à 700°C, le gaz vecteur étant l'azote.

III - 2. 2. Résultats

L'appareillage proposé permet de réaliser un dosage avec des masses de fluor comprises entre 3 et 30 mg. Il s'est avéré d'une très grande reproductibilité, la précision (2 à 3 %) étant cependant moins bonne que lors des études précédentes. Nous avons constaté que cette relative imprécision provenait de l'électrode Orion. Mais il est possible de réaliser ainsi de IO à I5 titrations par jour.

Nous cherchons actuellement à généraliser l'emploi de cet appareil en l'adaptant à la pyrohydrolyse qui, bien qu'exigeant un temps beaucoup plus long, est obligatoirement employée lorsque le fluor est lié à un cation fortement électropositif.

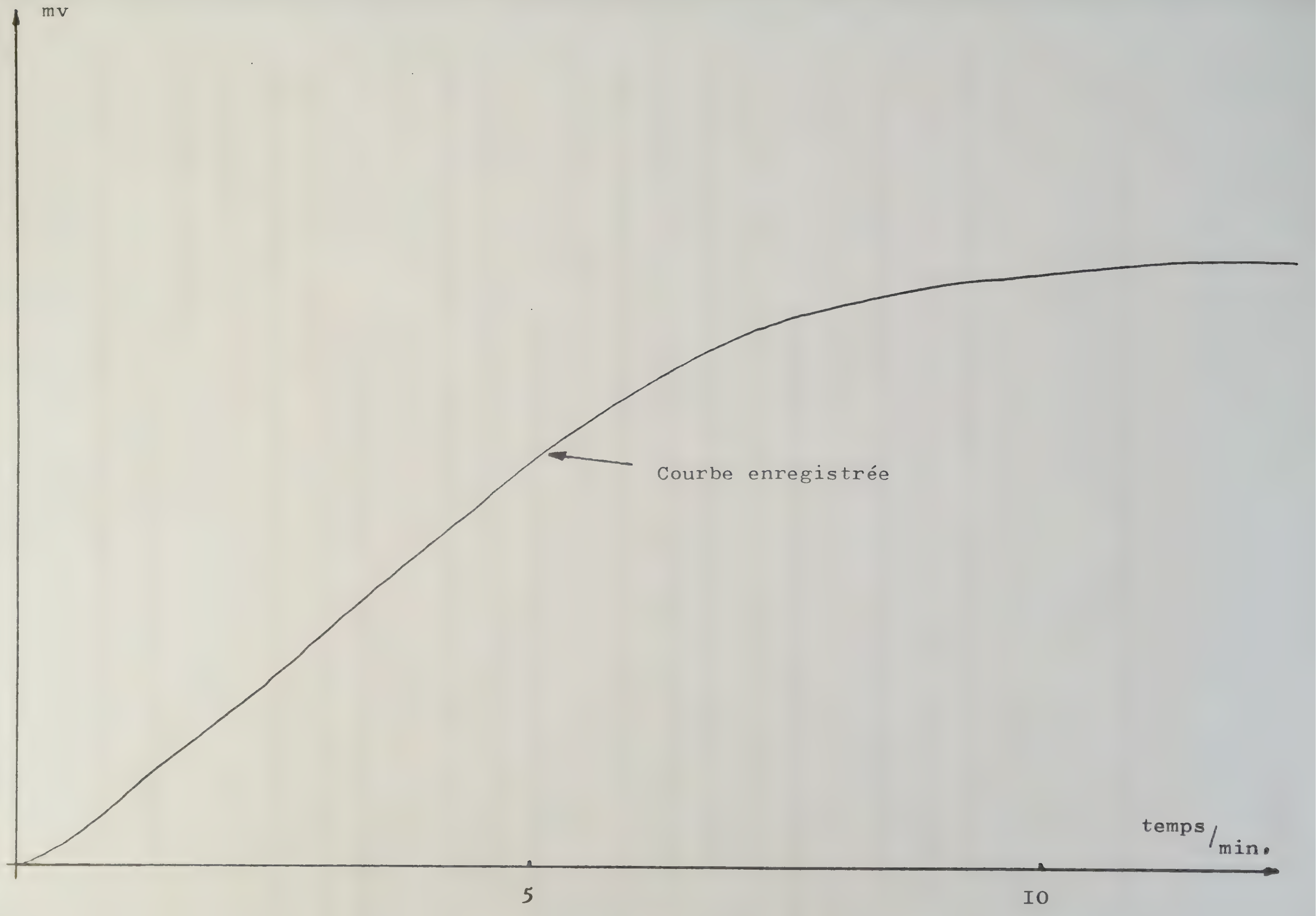



Fig. I4

III - 3. Application à un dosage industriel : Dosage du fluor dans les phosphates du Maroc.

Le dosage du fluor dans les minerais de phosphate constitue un problème industriel important. En effet, ces minerais servent à la préparation d'engrais, qui doivent contenir le moins de fluor possible, car les composés minéraux présentent une certaine toxicité (I34).

Nous n'avions pas la certitude que notre méthode était utilisable, le fluor étant lié au calcium, élément très électropositif. D'autre part, les faibles taux en fluor présent faisaient craindre des phénomènes d'enrobement donnant des résultats par défaut. Il convenait donc d'effectuer nos essais à température aussi élevée que possible.

Des essais préliminaires nous ont conduits à remplacer le tube-laboratoire en cupro-nickel par un tube en quartz qui permettait de réaliser la réduction à plus haute température.

Nous avons opéré à I200°C. Au mélange phosphate + silicium nous avons ajouté du carbone pulvérulent dont la combustion élève localement la température si on prend comme gaz vecteur de l'oxygène.

Technique opératoire :

Le tube en quartz traversé par un courant d'azote est porté à I200°C. Le gaz traverse les barboteurs.

On introduit la nacelle contenant le mélange phosphate + silicium + carbone. On fait alors arriver un courant d'oxygène pendant une minute, puis on remplace à nouveau l'oxygène par l'azote et on arrête le chauffage. Au bout d'une demi-heure, on procède au dosage du fluor dans l'ensemble des liquides de barbotage tamponné à pH = 3.

Nous avons noté au cours de la réduction, un dépôt de phosphore rouge qui était susceptible de gêner la titration. Ce phosphore provient d'une réduction secondaire du phosphate par le carbone et le silicium (134) (135). Dans le but d'éviter le passage de ce phosphore dans les barboteurs, nous avons placé à la suite du tube de quartz, un long tube de verre refroidi par une circulation d'eau. Ainsi tout le phosphore se solidifie et, seul le mélange gazeux ($SiF_4$, $CO_2$, HF... etc) passe dans le dispositif de barbotage où les dérivés fluorés sont fixés.

Nous avons réalisé deux séries de vingt dosages sur des phosphates naturels du Maroc de deux origines. Nous avons trouvé les titres moyens suivants :

| Repère des phosphates | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Teneur en fluor % | 2,72 | 2,66 |

D'après Maris, Merles et Delattre (134) (135) les teneurs en fluor de ces phosphates sont comprises entre 2,43 et 2,92 %.

Les résultats semblent donc très bons malgré la présence de calcium qui fixe fortement le fluor.

## III - 4. Application à quelques problèmes de chimie du solide

Nous avons cru bon d'appliquer la réduction silicique à divers problèmes de chimie du solide, en vue d'en montrer la souplesse et l'efficacité.

### III - 4. 1. Réduction partielle de quelques fluorures par le silicium

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes attachés essentiellement à l'étude de la réduction totale des fluorures à l'état métallique. La possibilité d'effectuer des réductions partielles était susceptible de constituer une méthode commode de préparation des fluorures de degré d'oxydation inférieur.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation du fluorure d'europium divalent ainsi qu'à celle du grenat de titane $Li_3Na_3Ti_2F_{12}$.

#### III - 4. 1. 1. Préparation de $EuF_2$ par réduction de $EuF_3$ par le silicium

Le fluorure d'europium $EuF_2$ est sans doute l'un des fluorures les plus difficiles à préparer en raison du caractère très réducteur de l'europium divalent. La méthode préconisée pour sa préparation consiste à réduire par l'hydrogène le fluorure $EuF_3$ (143), elle présente deux difficultés :

- L'existence de solution solide de composition $EuF_{2+x}$ dont la structure est dérivée de la fluorure, rend relativement difficile le contrôle de la pureté du fluorure préparé. Seule une mesure magnétique permet de savoir si la réduction de $EuF_3$ était totale (138).

- $EuF_2$ est susceptible de dissoudre de petites quantités d'oxygène sans que sa structure soit modifiée ; cette propriété nécessite le séchage et la désoxygénation de l'hydrogène utilisé pour la réduction, ce qui nécessite le passage du gaz par une série de pièges refroidis à l'azote liquide en vue de retenir la vapeur d'eau, et des fours contenant du magnésium porté à 500°C pour éliminer l'oxygène.

La réduction silicique était susceptible de simplifier considérablement cette préparation. Nous avons opéré de la manière suivante:

Un mélange de silicium et de fluorure $EuF_3$ est porté à 800°C sous vide secondaire. La réaction :

$$4\ EuF_3 + Si \longrightarrow 4\ EuF_2 + SiF_4\nearrow$$

est totale au bout d'une heure à cette température. L'analyse radiocristallographique, complétée par la mesure de la susceptibilité paramagnétique du composé, montre que le produit obtenu possède une pureté au moins égale à 99,5 %.

### III - 4. 1. 2. Préparation du grenat fluoré $Na_3Li_3Ti_2F_{12}$

Une série de composés fluorés de type grenat de formule $Na_3Li_3M_2F_{12}$ (M = Cr, Fe, Co) avait été préparée par R. de Pape (137). La préparation du composé homologue du titane présentait quelques problèmes en raison de la difficulté d'obtention du fluorure $TiF_3$ fortement réducteur. Le grenat $Na_3Li_3Ti_2F_{12}$ a pu être préparé très simplement par utilisation de la réduction silicique.

Un mélange correspondant à trois moles de fluorure de lithium, trois moles de fluorure de sodium et deux moles d'oxyde de titane, est traité à 300°C sous fluor pendant 2 heures. Le mélange complexe obtenu correspondant à la composition 3 LiF, 3 NaF, 2 $TiF_4$ est traité dans une deuxième étape par le silicium sous courant d'azote à 800°C. La réaction conduit au grenat $Na_3Li_3Ti_2F_{12}$ :

$$6\ LiF + 6\ NaF + 4\ TiF_4 + Si \longrightarrow 2\ Na_3Li_3Ti_2F_{12} + SiF_4\uparrow$$

### III - 4. 2. Détermination de la formule d'un oxyfluorure de bismuth

Les travaux antérieurs relatifs au fluorure de bismuth $BiF_3$ présentent de nombreuses contradictions. Certains auteurs lui attribuent une symétrie cubique, d'autres une symétrie orthorhombique si bien qu'il était permis d'avoir quelques doutes sur sa composition.

Nous avons tenté de résoudre ce problème par voie analytique à l'aide de la réduction silicique. Une étude cristallographique était menée conjointement par B. Tanguy et A. Morell.

III - 4. 2. 1. Travaux antérieurs

En I929 Hassel et Nilssen annonçaient la préparation d'un fluorure $BiF_3$ qu'ils précipitaient à partir d'une solution de fluorure de sodium par addition d'un sel de bismuth (139). Ce travail a été confirmé par Hund et Fricke en I949 (140).

Les auteurs précédents attribuaient au composé une structure cubique (a = 5,833 Å) obtenue par le remplissage complet des sites octaédriques vacants de la fluorine (fig. 15).

En I955, Aurivillius montrait que les travaux précédents étaient erronés et que le composé obtenu était en fait un oxyfluorure moins riche en fluor que $BiF_3$ qui lui-même, est orthorhombique et non cubique (43).

III - 4. 2. 2. Préparation et analyse

Nous avons d'abord voulu vérifier que la phase orthorhombique annonçée par Aurivillius était bien $BiF_3$. Nous avons donc repréparé cette phase par action sur l'oxyde $Bi_2O_3$ d'une solution aqueuse à 40 % d'acide fluorhydrique. La réaction s'effectue dans un creuset de platine. On chauffe le mélange au bain de sable jusqu'à évaporation complète de la phase liquide. Le produit est alors chauffé quelques heures à 200°C sous courant de gaz fluorhydrique afin d'éliminer d'éventuelles traces d'eau.

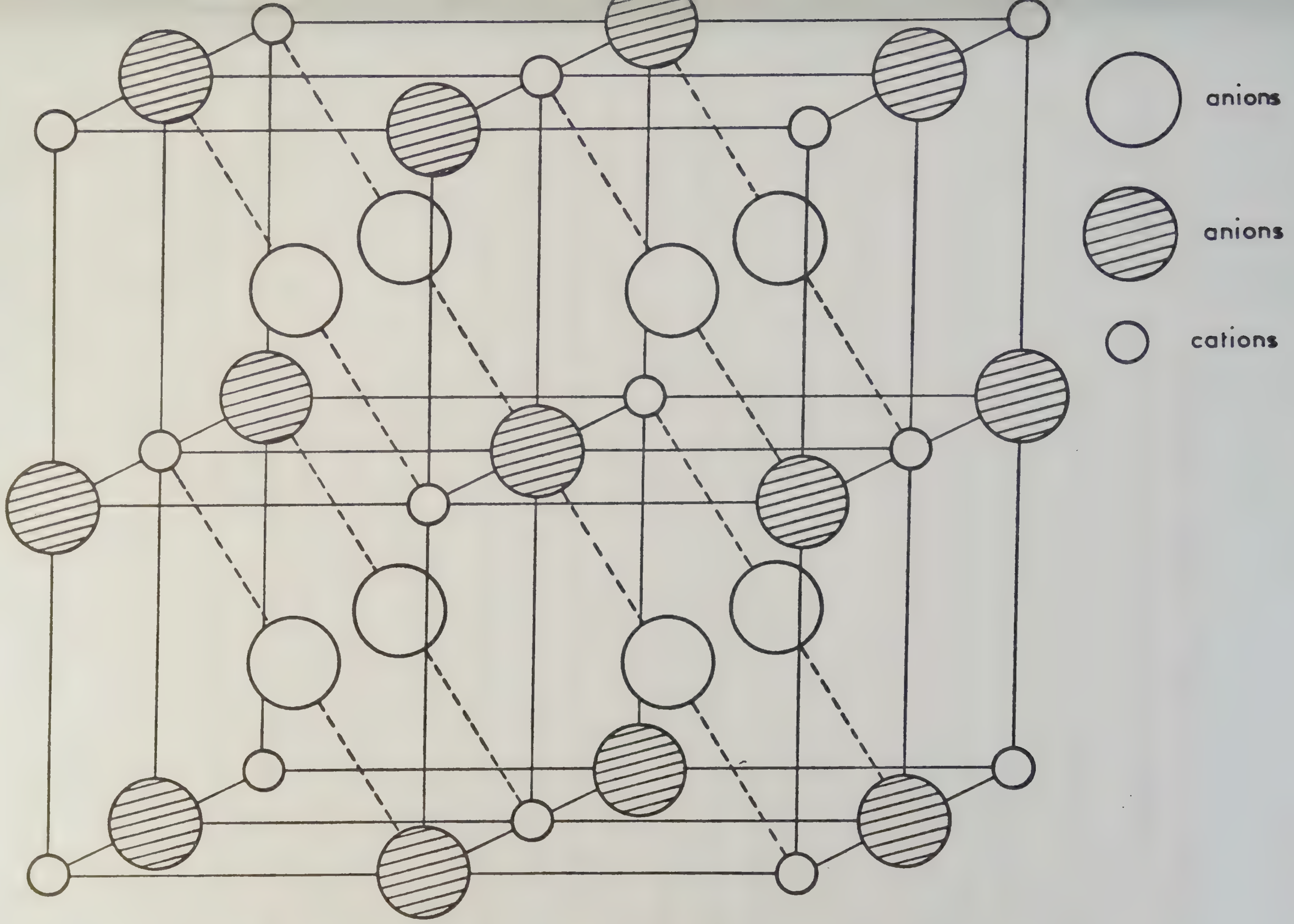



Fig. **15**

Un spectre DEBYE-SCHERRER montre que la phase obtenue comporte effectivement la symétrie orthorhombique.

- Recherche de l'eau et des groupements hydroxyle

Compte-tenu de la méthode de préparation, la présence d'eau liée ou de groupements hydroxyle était possible. En fait une étude par spectrométrie infrarouge entre 4000 et 800cm$^{-1}$ a montré qu'il n'en était rien.

- Détermination analytique

Le bismuth est dosé en solution nitrique par complexométrie à l'aide du sel disodique de l'EDTA. Le pH du milieu réactionnel est ajusté à une valeur comprise entre 2 et 3 par addition goutte à goutte d'ammoniaque. Une coloration bleue intense indique que la zone de pH voulue est atteinte. On ajoute alors le complexon. La fin de la réaction est mise en évidence au moyen du violet de pyrochatéchol qui donne une coloration parme avec l'ion $Bi^{3+}$.

- Dosage du fluor

En solution dans l'eau, le fluor donne avec le bismuth un complexe très stable. Il est donc nécessaire de séparer ces deux éléments. Nous avons donc utilisé la méthode de la réduction silicique, telle que nous l'avons décrite au début de ce chapitre.

La quantité de composé utilisée était de I9,6 mg. La réduction intervient dès 550°C mais nous avons chauffé jusqu'à 800°C. Les taux moyens de fluor figurent au tableau suivant :

| | % observé | % calculé |
|---|---|---|
| Bi | 78,I | 78,6 |
| F | 2I,4 | 2I,4 |

Les résultats obtenus montrent bien que la phase orthorhombique correspond à la composition $BiF_3$.

Nous avons alors étudié la phase cubique préparée par la méthode de Hassel et Nilssen:

On ajoute à une solution saturée de NaF une solution de nitrate de bismuth dissous en milieu acétique concentré et chaud. Un composé blanc précipite. Il est lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séché à l'étuve à 90°C. Le composé est alors analysé avec les méthodes utilisées ci-dessus pour $BiF_3$. Les résultats du dosage sont réunis au tableau suivant :

| | % mes. |
|---|---|
| Bi | 83,05 |
| F | I2,85 |

Ce résultat montre bien que la phase de Nilssen n'est pas le fluorure $BiF_3$ (Bi = 78,6 % ; F = 2I,4 %). Compte tenu de l'absence d'eau liée ou de groupements hydroxyle, ce composé ne peut être qu'un oxyfluorure. Les seules déterminations analytiques ne pouvaient suffire à établir exactement la formule du composé de Nilssen. En effet cet oxyfluorure possède une structure fluorine, avec occupation partielle des lacunes octaédriques du réseau, puisque comme le montre le dosage, le rapport du nombre total d'anions $O^{2-}$ et $F^-$ au nombre de cations $Bi^{3+}$ est supérieur à 2 ($\frac{O + F}{Bi} \sim 2,40$). La méthode analytique n'était pas suffisamment précise pour imputer à cette phase une formule exacte. Pour la compléter, nous avons fait appel à une méthode cristallographique. On pouvait penser qu'un oxyfluorure identique pouvait donc être préparé par voie sèche par action de $Bi_2O_3$ sur $BiF_3$. Une étude réalisée par B. Tanguy et A. Morell (43) a effectivement montré l'existence d'un oxyfluorure cubique de composition $Bi\,O_y\,F_{3-2y}$ possédant un large domaine d'homogénéité ($0,4I < y < 0,74$). La comparaison du paramètre de la phase de Nilssen, et de ceux obtenus par voie sèche, permet, à la précision des mesures cristallographiques près, d'attribuer la composition $Bi\,O_{0,65}\,F_{I,70}$ à la phase préparée par voie aqueuse.

Les déterminations analytiques sont en bon accord avec cette conclusion.

| | % calc. | % mes. |
|---|---|---|
| Bi | 83,05 | 83,02 |
| F | I2,85 | I3,2 |
| O par différence | 4,I | 3,6 |

- <u>Remarque</u> :

Au premier chapitre de ce travail, nous avons signalé une méthode gravimétrique basée sur la précipitation du fluorure de bismuth. Notre étude montre que cette méthode n'est pas valable, puisqu'en fait le composé obtenu n'est pas un fluorure, mais un oxyfluorure.

# C O N C L U S I O N S

## Conclusions

Par une analyse critique des nombreux procédés utilisés pour la séparation et le dosage du fluor, nous avons voulu montrer la complexité des problèmes posés par la détermination analytique de cet ion.

Nous nous sommes efforçés de mettre au point une méthode inédite permettant une extraction simple, rapide et complète du fluor en faisant appel à un mode de réduction menant à un fluorure volatil. Une étude thermodynamique et chimique a permis de porter notre choix sur le silicium comme élément réducteur.

Nous avons donc mis au point un mode de dosage efficace et précis, basé sur la réduction silicique. Nous avons étudié systématiquement ce procédé qui permet de doser le fluor avec une précision nettement supérieure à 1 %. La mise en oeuvre du dosage ne nécessite qu'un appareillage très simple, le temps de manipulation est beaucoup plus court que celui exigé par la méthode classique à l'acide fluosilicique.

La réduction silicique s'avère ainsi une méthode de choix pour l'analyse des fluorures des éléments de transition, sans qu'elle leur soit d'ailleurs limitée.

Nous avons également proposé une méthode de préparation des fluorures de degrés d'oxydation inférieurs de ces éléments par réduction partielle au silicium des composés plus riches en fluor, méthode que nous avons illustrée de quelques exemples.

La détermination analytique fine du fluor couplée à l'analyse radiocristallographique nous a permis finalement de montrer que le composé cubique annonçé par divers auteurs n'était pas le fluorure de bismuth $BiF_3$ mais un oxyfluorure de composition $Bi\ O_{0,65}\ F_{1,70}$.

# BIBLIOGRAPHIE

(1) F. P. et W. D. TREADWELL Manuel de chimie analytique II - 436 Dunod

(2) G. CHARLOT et D. BEZIER Analyse quantitative minérale 539-547

(3) G. CHARLOT Les méthodes de la chimie analytique 746-755 Masson I965

(4) Z. REZAC et Z. KUBEC Chem. prumysl, 6, I95, I956

(5) H. P. SILVERMAN et F. J. BOWEN, Anal. cham., 31, I960, I959

(6) R. DOURIS Toxicologie moderne 84 - Vigot I95I

(7) R. LECOQ Manuel d'analyses alimentaire II, 999 - I, 798 Doin I965

(8) X. ANGOT et Y. MEVEL Chim. an. I963 - 45, 3. 111.

(9) A. ROUQUETTE Thèse Doctorat Etat Pharmacie - TOULOUSE I956

(IO) C. HENNART Chimie analytique. vol. 46. n° 11 nov. 64, 556

(II) A. M. PUBLIC HEALTH Ass., Standard Méthodes for Exam. of water, NEW-YORK I955

(I2) T. DUPUIS et C. DUDAL, Anal. chim. Acta I950, 4, 6I5

(I3) J. H. SAYLOR et Coll., Anal. chim. Acta, I95I, 5, I57

(I4) P. EHRLICH et G. PIETKA, Z. Anal. chem., I959, 133, 84

(I5) J. FISHER, Z. Anal. chem., I936, I04, 344

(I6) W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst ; I95I, 4, 23I

(I7) A. I. POPOV et G. E. KNUDSON, Anal. chem. I954, 26, 892

(I8) L. DOMANGE Bull. Soc. chim., I942, 9, 96

(I9) E. R. CALEY et G. R. KAHLE Anal. chem., I959, 3I, I880

(20) R. J. MEYER et W. SCHULZ, Z. Angew. chem., I925, 38, 203

(2I) A. F. ADAMS et R. K. KOPPE Anal. chem., I956, 28, 116

(22) H. BALLCZO et H. SCHIFFNER, Mikrochim. Acta. I956-I829

(23) P. J. ELVING, Fluorine chemistry (Académie Press, New-York) vol. II, I954

(24) W. VOGEL, Test Book of Quant. Inorg. Anal. (Long-mans Ed), I962

(25) H. H. WILLARD et C. A. MORTON Anal, chem, I950, 22, II90-II94

(26) R. BELCHER et Coll., Mikrochim. Acta. I953, 283

(27) R. F. MILTON et Coll., Analyst, I947, 72, 43

(28) R. F. MILTON, Analyst, I949, 74, 54

(29) G. V. L. N. MURTY et Coll., anal. chim. Acta, I957, I6, 2I3

(30) E. KOROS , Acta Pharm. Hung., I957, 27, I0

(3I) S. FLEURY Thèse Doctorat Etat Pharmacie Paris I965 n° I42

(32) M. M. RAINES et Coll., Zavod. Lab., I965, 2I, I5I

(33) J. B. RICKSON, Analyst, I950, 75, 84

(34) J. N. FRERS et H. LAUCKNER, Z. Anal. chem., I937, II0, 25I

(35) E. ABRAHAMCZIK et W. MERZ. Mikrochim. Acta, I959, 445

(36) G. KAINZ et F. SCHOLLER, Mikrochim. Acta, I956, 843

(37) F. EHRENBERGER, Mikrochim. Acta, I959, I92

(38) G. CATTIN Chimie analytique, vol. 49, n° 8, août 67- 409-4II

(39) F. W. DYKES et Coll., U.S. Atomic Energy Comm., I957, IDO-I4405

(40) G. D'AMORE et G. FARAONE, Ann. chim. (Roma), I957, 47, I42

(4I) W. E. HARRIS, Anal. chem., I958, 30, I000

(42) R. H. POWEL et O. MENIS, Anal. chem., I958, 30, I546

(43) A. MORELL Thèse 3ème cycle BORDEAUX 1969

(44) J. H. de BOER et J. BASART, Z. Anorg. chem., 1926, 152, 213

(45) P. A. CLIFFORD, J. Ass. aff. Agr. chem., 1944, 27, 98, 254

(46) Z. VOLARIK, Coll. Czechosl. chem. comm., 1960, 25, 2228

(47) B. Z. SENKOWSKI et Coll., Anal. chem., 1959, 31, 1574

(48) L. BLOCH, chem. weekblad, 1955, 51, 65

(49) R. SCHLIERS, Z. anal. chem., 1956, 150, 321

(50) Y. M. BRODSKAYA et Coll., Bynl. Nauchn. Teckhn. Inf. Min. Greol Okhrany 1961, n° 1, 104

(51) G. W. BUSCH et Coll., anal. chem. Manhattan Project, New-York, 1950, 226

(52) R. BELCHER, Oester. chem. Ztg ; 1954, 55, 158

(53) R. BELCHER et Coll., New Méthods in Anal. chem. (Reinhold, New-York, 1955 p. 229)

(54) A. KONDO, Jap. Analyst, 1959, 8, 561

(55) P. J. ELVING, Fluorine chemistry (Académie Press, Neuw-York) vol II - 1954

(56) W. FUNASAKA et Coll., J. Chem. Soc. Japan. Ind. Sect., 1950, 53; 326

(57) G. BRUNISHOLZ et J. MICHOD, Helv. chim. Acta, 1954, 37, 874

(58) H. TRUTNOVSKY, Mikrochim. Icluroanal. Acta (Autr.) 1963, n° 3 - 499 - 505

(59) F. P. et W. D. TREADWELL Manuel de chimie analytique I. 448. Dunod

(60) L. FINE et E. WYNNE. Mikrochem. J., 1959, 3, 515

(6I) F. R. CROPPER, Analyst, I95I, 76, 370

(62) A. LANGER, Ind. Eng. chem. (anal. ed.), I940, I2, 511

(63) E. I. ONSTOTT et W. P. ELLIS. Anal. chem., I956, 28, 393

(64) F. G. HAWLEY, Ind. Eng. chem., I926, I8, 573

(65) J. TANANAJEW, Z. Anal. ckm., I934, 99, 2I

(66) E. RINCK, Bull. Soc. chim., I948, 305

(67) J. VRESTAL et Coll. Czechosl. chem. comm., I958, 23, 886

(68) J. VRESTAL et Coll. Chem. Listy, I957, 5I, I677

(69) L. HEINRICH et H. DIEDRIH, Z. anal. chem., I963, I97, 350

(70) W. W. SCOTT, Ind. Eng. chem., I924, 46, 703

(7I) G. BATCHELDER et V. W. MELOCHE. J. Am. chem. soc. , I93I, 53, 2I3I

(72) S. S. YAMAMURA et Coll., Anal. chem., I96I, 33, I655

(73) G. CHARLOT et R. GAUGUIN Dosages colorimétriques Masson I952

(74) R. P. CURRY et M. G. MELLON, Anal. chem., I956, 28, I567

(75) R. P. CURRY et M. G. MELLON, Anal. chem., I957, 29, I632

(76) F. S. GRIMALDI et Coll., Anal. chem., I955, 27, 9I8

(77) M. H. FLETCHER et R. G. MILKEY, Anal. chem., I956, 28, I408

(78) J. L. LAMBERT, Anal. chem., I954, 26, 558

(79) K. EMI et T. HAYASHI, J. Chem. Soc. Japan (Pure chem. Sect.) I955, 76, I29I

(80) B. G. LANG et Coll., Am. J. Public Health, I956, 46 - 860

(8I) H. NOMMIK, Acta Polytech (chem. Met. Ser.), I953, 3, n° 7, t

(82) S. WAKIMOTO, J. chem. Soc. Japan, I956, 77, I489

(83) O. M. SMITH et H. A. DUTCHER. Ind. Eng. chem. (Anal. Ed.), I934, 6, 6I

(84) E. J. BELLACK et P. J. SCHOUBOE, Anal. chem., I958, 30, 2032

(85) L. KRAHULEC, Cs. Hyg. Epidémiol. Mikrobiol.. Immnol., I955, 4, 37

(86) F. J. BROWNLEY et C. W. HOWLE, Anal. chem., I960, 32, I330

(87) M. KAMADA et Coll., Bull. chem. Soc. Japan, I955, 28, I48

(88) D. F. ADAMS et Coll., Anal. chem., I959, 3I, I249

(89) K. KUBOTA, Folia Pharmacol. Japon., I952, 48, 38

(90) E. H. VOGELENZANG, Pharm. Weekblad, I956, 25, 905

(9I) H. BALLCZO et Coll., Mikrochim. Acta, I957, 809

(92) L. SHAPIRO et W. W. BRANNOCK, U.S. Geol. Surv., I962, n° II44 A

(93) K. FUWA, Jap. Analyst, I954, 3, 98

(94) P. GIAMMARINO, Z. Anal. chem., I937, I08, I96

(95) K. ERLER. Z. Anal. chem., I950, I3I, I03

(96) W. D. ARMSTRONG, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., I932, 29, 4I4

(97) D. DAHLE, J. Ass. Off. Agr. chem., I937, 20, 505

(98) R. FABRE et S. BAZILLE, J. Pharm. chim., I933, I8, 466

(99) J. J. FAHEY. Ind. Eng. chem. (Anal. Ed), I939, II, 362

(I00) K. HAYASHI et Coll. Talanta, I960, 4, I26

(I0I) V. J. DAMODARAN, Sci. Ind. Res. (India), I957, I6-B, 366

(I02) M. L. NICHOLS et A. C. CONDO, Jr. Anal. chem., I954, 26, 703

(I03) A. K. BABKO et P. V. KHODULINA. Zh. Anal. khim., I952, 7, 28I

(I04) R. VIGIER, Bull. Soc. chim., I957, I60

(I05) G. BANERJEE, Anal. chim. Acta, I955, I3, 409

(I06) R. F. WALL, Ind. Eng. chem., I958, 50, 65 A

(I07) S. LOREC Chimie analytique nov. I967 - 557 - 562

(I08) R. DEBIARD et M. L. DUPRAZ Chimie analytique déc. I965 - 657 - 66I

(I09) J. PORTIER et J. ROUX. Rev. chimie analytique 7, 390 - 392 juillet 68

(II0) Electrodes ORION Cambridge Massachusetts U.S.A.

(III) G. et E. DARMOIS Colloque N° 73 CNRS I69-I80

(II2) J. VEDEL Thèse sc. ph. Paris I966

(II3) B. TREMILLON "chimie analytique $T_1$, I59.I62 Armand Colin I964

(II4) H. A. STROBEL Les méthodes physiques en chimie 432-440 Masson I963

(II5) J. M. KOLTHOFF et H. L. SANDERS, J. Am. Soc. 59, 4I6, I937

(II6) IH.C.J. TENDELOO et A. KRIPS Rec. trav. chim. Pays-Bas, 76, 703 - 946, I957

(II7) P. HIRSCH-ALAYON, Rec. trav. chim., 75, I065. I956

(II8) H. P. GREGOR et H. SCHONHORN, J. Am. chem. Soc., 84, 3911, I959

(II9) E. PUNGOR et Coll. Acta. chim. Acad. Sci. Hung 48, I7-22, I966

(I20) G. A. RECHNITZ et Coll. Anal. chem., 38, 973, I966

(I2I) G. A. RECHNITZ et Coll. Anal. chem. 38, I786, I966

(I22) G. EISENMAN "The glan Electrode", op. cit, p. 295

(I23) M. S. FRANT, J. W. ROSS Jr science décembre I54, I553-55, I966

(I24) J. J. LINGANE. Anal. chem. 39, 88I Juillet 67

(I25) B. A. RABY et W. E. SUNDERLAND Anal. chem. 39, I304-05-I967

(I26) A. LAWRENCE-ELFERS and CLIFFORD. E. DECKER. Anal. chem. 11, I658-6I Sept. 68

(I27) J. P. LODGE - J. B. QATE and H. A. HUITT. J. Ind. Hyg. July-August 380 - 7 - I963

(I28) H. BOOILIS. D.E.S. Sciences Ph. Marseille nov. 68

(I29) H. DUCROS. Revue du corps de Santé des Armées 645-664, I968

(I30) W. S. SMITH and Associats 60th Annual Meeting. APCA Cleveland Ohio I967

(I3I) G. MILAZZO Colloque N° 73 CNRS p. I47-I68

(I32) P. Pascal Traite de chimie minérale T VI fascicule II, p. 998

(I33) P. Pascal Traite de chimie minérale T. VII p. 345

(I34) P. BAUD Traite de chimie industrielle $T_1$. p. 322

(I35) P. BAUD Traite de chimie industrielle $T_2$ p. I35

(I36) P. PASCAL Traite de chimie minérale T. VI fascicule I - p. 4I3

(I37) R. de PAPE et Coll. C.R. Acad. de Paris t. 265 p.I244-46 (27 nov. 67) série C

(I38) B. TANGUY communication personnelle

(I39) O. HASSEL et S. NILSSEN. Z. Anorg. Allg. chem. I8I, I72 (I929)

(I40) F. HUND et R. FRICKEZ. Anorg. chem. bd. 258-I98-204 (I949)

(I4I) K. Yoshihara, M. Kanno et T. Mukaibo J. Inorg. nucl. chem. I969 - 3I - 985

(I42) K.D. NOFFET et Coll., Anal. chem., I956, 28, I356

(I43) W. KLEMM et W. DÖLL. Z. Anorg. allg. chem. 241 . 234 . I939

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE.

Vu et permis d'imprimer,

BORDEAUX, le

Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN.